

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LAS INTERACCIONES ENTRE O<sub>2</sub> Y  
FRAGMENTOS GRAFENOIDES DOPADOS CON Al, B, N, Si**

**ALVARO DAVID LOAIZA ORDUZ**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SANTIAGO DE CALI**

**2015**

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LAS INTERACCIONES ENTRE O<sub>2</sub> Y  
FRAGMENTOS GRAFENOIDES DOPADOS CON Al, B, N, Si**

**ALVARO DAVID LOAIZA ORDÚZ**

Trabajo de grado para optar por el título de *Químico*

Director

**PROF. DR. JULIO CÉSAR ARCE CLAVIJO**

Codirector

**PROF. DR. WILLIAM HERNANDO LIZCANO VALBUENA**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SANTIAGO DE CALI  
2015**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**PROGRAMA DE QUÍMICA**

**LOAIZA ORDUZ, ALVARO DAVID, 2015**

## **“ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LAS INTERACCIONES ENTRE O<sub>2</sub> Y FRAGMENTOS GRAFENOIDES DOPADOS CON Al, B, N, Si”**

### **TEMAS:**

- **Catálisis**
- **Electroquímica**
- **Energía**
- **Química cuántica computacional**

NOTA DE ACEPTACIÓN: Aprobada

Jurado: Dr. John Henry Reina Estupiñan

Santiago de Cali 5 Enero de 2015

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a la Universidad del Valle y al Departamento de Química por brindarme las facilidades para el aprendizaje y los medios para llevar a cabo este estudio. A mi director de tesis por su guía durante todo el proceso en el que fue desarrollado el proyecto de grado, su pensamiento crítico y su sentido de la observación además de su vasto conocimiento fueron fundamentales para orientar y corregir el presente trabajo. Mención especial, el voto de confianza que me brindo cuando acepto dirigir mi tesis.

A mi codirector por su contribución en la revisión del documento, así como también el hecho de haberme aceptado previamente en su grupo de investigación cuando me encontraba en un limbo académico al abandonar Ingeniería Química.

A los integrantes del grupo de Química Teórica y computacional en especial a Juan Pérez, Laura Salas, Emerson Rengifo y Carlos Borca por sus comentarios, sugerencias y buenos ratos.

A mis padres, mi hermano y Lina Álzate que me acompañaron y apoyaron en el transcurso de la realización de este proyecto y me alentaron a seguir avanzando sin importar las circunstancias.

Al profesor Frank Weinhold por su amable colaboración conceptual y computacional en el tópico de NBO.

A mis amigos, compañeros, familiares y allegados por tenerme tanta paciencia...

# CONTENIDO

Pág

<b>RESUMEN.....</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE ACRÓNIMOS.....</b>	<b>II</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. MARCO TEORICO Y ANTECEDENTES.....</b>	<b>3</b>
2.1. LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	3
2.2 LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO.....	5
2.3 CATALIZADORES LIBRES DE METALES NOBLES PARA LA RRO.....	5
2.4. ESTUDIOS COMPUTACIONALES RELACIONADOS CON LA RRO.....	6
2.5 MECANISMOS DE LA RRO.....	7
<b>3. METODOLOGÍA.....</b>	<b>10</b>
3.1 NIVEL DE TEORÍA.....	10
3.2 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	11
3.2.1 EVALUACIÓN DE LA ENERGÍA DE ADSORCIÓN DE $^3\text{O}_2$ .....	11
3.2.2 ESTIMACIÓN DE LA INTERFERENCIA DEL SOLVENTE.....	13
3.3 MODELADO DE LOS CATALIZADORES.....	13
3.4 ORGANIZACIÓN SISTEMÁTICA DE LOS ENSAYOS.....	16
<b>4. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>18</b>
4.1. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	18
4.1.1. EAOM Y EAA DE LAS ESTRUCTURAS DERIVADAS DEL PIRENO.....	18
4.1.2. EFECTO DEL SOLVENTE EN LAS ESTRUCTURAS DERIVADAS DEL PIRENO.....	19
4.1.2.1. ENERGÍA DE INTERACCIÓN DEL OXÍGENO EN AGUA.....	19
4.1.2.2 EAOM CON UNA ESFERA DE SOLVATACIÓN.....	21
4.1.3 EVALUACIÓN DE LAS CONFIGURACIONES OPTIMAS EN PIRENO SOBRE PIRENO+1 Y PIRENO+2.....	22

4.1.4 EFECTO EN LA EAOM DEBIDO AL INCREMENTO DE CARGA ELECTRICA EN UN CÚMULO CON BAJA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	23
4.2. ANÁLISIS DE LOS LAS PROPIEDADES MOLECULARES QUE INCIDEN EN LA RESPUESTA DE LA EAOM.....	24
4.2.1 LA CARGA FORMAL, LA DENSIDAD DE ESPÍN Y LA BRECHA HOMO- LUMO.....	25
4.2.2 LA ECUACIÓN DE SALEM-KLOPMAN Y SU SIMPLIFICACIÓN PARAMÉTRICA EN EL LA DESCRIPCIÓN DE LA EAOM.....	29
4.2.1 SOBRE LOS RESULTADOS RELACIONADOS CON LA EAOM EN CÚMULOES PIRENO Y PIRENO+1.....	37
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>39</b>
<b>6. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>40</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>41</b>

## LISTA DE ACRÓNIMOS

**AIMD:** Dinámica Molecular de Primeros Principios

**AAEMFC:** Celda de Combustible con Membrana de Intercambio de Aniones Alcalinos.

**C.C.:** Celda de combustible.

**DE:** Densidad de Espín.

**DFT:** Teoría del funcional de la densidad

**EAA:** Energía de adsorción del agua.

**EAOM:** Energía de adsorción del oxígeno molecular.

**FEM:** Fuerza Electromotriz.

**HOMO:** Orbital molecular más alto ocupado.

**HOMO-1:** Orbital molecular más próximo al HOMO con nivel de energía inferior a este.

**LUMO:** Orbital molecular más bajo desocupado.

**LUMO+1:** Orbital molecular más próximo al LUMO con nivel de energía superior a este.

**MEA:** Tipo de celda de combustible conocida como Ensamble Electrodo-Membrana.

**MD:** Dinámica Molecular.

**OM:** Orbital molecular.

**PEMFC:** Celda de Combustible con Membrana de Intercambio Protónico.

**RRO:** Reacción de reducción del oxígeno.

**TD-DFT:** Teoría del Funcional de densidad dependiente del tiempo.

**UB3LYP:** Funcional de intercambio y correlación híbrido para DFT que contiene como intercambio el funcional Becke 88 y como correlación el funcional de Lee Yang y Parr. El prefijo U significa que cada OM posee una función espacial diferente.



## RESUMEN

En este trabajo se usaron simulaciones computacionales con el nivel de teoría DFT-UB3LYP para evaluar materiales que pudieran actuar como catalizadores en la reacción de reducción de oxígeno en las celdas de combustible. Tales moléculas fueron elegidas con base a los siguientes criterios: (1) Que la energía de adsorción del oxígeno molecular en estado triplete ( $^3\text{O}_2$ ) (EAOM) sobre la molécula candidata sea comparable con la referencia reportada para el Pt [111]. (2) Que la energía de adsorción de agua (EAA) sobre las moléculas candidatas sea muy inferior al valor de EAOM para cada estructura evaluada.

Las moléculas base para la proposición de catalizadores en la RRO consistieron en anillos grafenoides de tipo pireno y fenaleno dopados con átomos de Al, B, N, y Si. Aquellas estructuras que resultaron favorables, les fue examinado el efecto del solvente en el valor de la EAOM, encontrándose un aumento de entre 5 y 6 veces en esa cantidad.

Por otra parte fue insertado el patrón de dopaje de las estructuras favorecidas en base a pireno en cúmulos grafenoides de 56 (pireno+1) y 102 (pireno+2) átomos para observar los criterios (1) y (2) con el propósito de comparar cambios de reactividad y verificar las asunciones en cuanto a escalamiento de tamaño que son reportadas en la literatura así como también postular otras moléculas con posible actividad catalítica en la RRO.

En una plantilla grafenoide de 56 átomos se realizó un estudio de la EAOM a diferentes cargas eléctricas negativas como modelo de simulación de cargas en un electrodo. Fue observado un aumento de la EAOM conforme aumenta la carga.

A partir de los ensayos realizados se planteó que la carga formal atómica del sitio de anclaje del oxígeno y el alineamiento entre niveles energéticos de los orbitales moleculares del sustrato y adsorbato presumiblemente más involucrados en la reacción son los factores pesan desde el punto vista cualitativo en el valor de la EAOM, bajo una aproximación simplificada del modelo de reactividad de consignado en la ecuación de Salem-Klopman.

## 1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda mundial de energía, cuyo principal proveedor son los combustibles fósiles, tiene como principal repercusión ambiental la liberación masiva de contaminantes atmosféricos. Esta circunstancia atenta contra la calidad de vida de las personas y la sostenibilidad de los ecosistemas en el planeta.

Es preciso desarrollar y optimizar fuentes alternativas de energía que sean económica y ecológicamente sensatas. Una opción atractiva son las celdas de combustible (C.C.), cuyo principio funcional es el de convertir la energía química de especies que se oxidan y reducen en trabajo eléctrico utilizable, sin pasar por una etapa sustancial de generación de calor no aprovechable. Dicha propiedad hace de las C.C. dispositivos mucho más eficientes y menos contaminantes en comparación con los motores de combustión interna.

Uno de los principales inconvenientes para la aplicación a gran escala de las C.C. es el desarrollo de catalizadores para las reacciones de oxidación y reducción en la celda que sean más accesibles económicamente que el platino o que la aleación platino-rutenio, los cuales se han usado recurrentemente en toda la historia de las C.C. . La reacción de reducción es comparativamente más lenta que la de oxidación y más fácil de modelar computacionalmente, ya que las especies que se transforman en cátodo son, por lo general, de menor tamaño.

En la búsqueda de materiales que reemplacen los catalizadores de difícil acceso, los esfuerzos se han centrado principalmente en la síntesis de complejos metálicos, polímeros conductores y, últimamente, estructuras de grafeno dopadas. Aunque el desempeño de estos nuevos materiales no se acerca al de los tradicionales, los resultados encontrados son alentadores.

La química computacional ha resultado ser una herramienta útil para la predicción de las propiedades de nuevos materiales. En el caso de la interacción sustrato-catalizador en una celda de combustible, se han reportado estudios computacionales encaminados a racionalizar resultados experimentales previos. Sin embargo, no existen reportes sobre el diseño asistido por la química cuántica computacional de nuevos catalizadores

para ser usados en la C.C., el cual puede servir de guía a posteriores desarrollos experimentales, ahorrando costos en tiempo y reactivos.

Nuestro propósito en el presente trabajo fue precisamente diseñar nuevos catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (RRO), que fueran relativamente de fácil síntesis y de bajo costo. Específicamente, diseñamos superficies modelo consistentes de anillos aromáticos grafenoides, de tipo pireno y ampliaciones de este, sustituidos con átomos de Al, B, N y Si, y analizamos su interacción con el oxígeno molecular triplete ( $^3\text{O}_2$ ). Esto nos permitió arrojar luz sobre la naturaleza y la energética de la adsorción de oxígeno sobre el cátodo, el paso elemental clave en la RRO.

## 2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

### 2.1. LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las C.C. son dispositivos que convierten energía química en electricidad por medio de la reacción indirecta de un combustible con un agente oxidante (aceptor de electrones) que generalmente es oxígeno.

A diferencia de otras fuentes de potencial eléctrico, como las celdas galvánicas o las baterías de almacenamiento, el suministro de especies reaccionantes es continuo al igual que la corriente de eliminación de los productos de la reacción, de manera que las C.C. pueden operar por períodos de tiempo muy extendidos sin ser reemplazadas o recargadas.

El punto en común entre las C.C. y otras fuentes de FEM de origen químico radica en la existencia de una doble reacción en donde una especie dona electrones (se oxida) y otra los acepta (se reduce), a través de un circuito externo y un intercambio iónico facilitado por un electrolito.

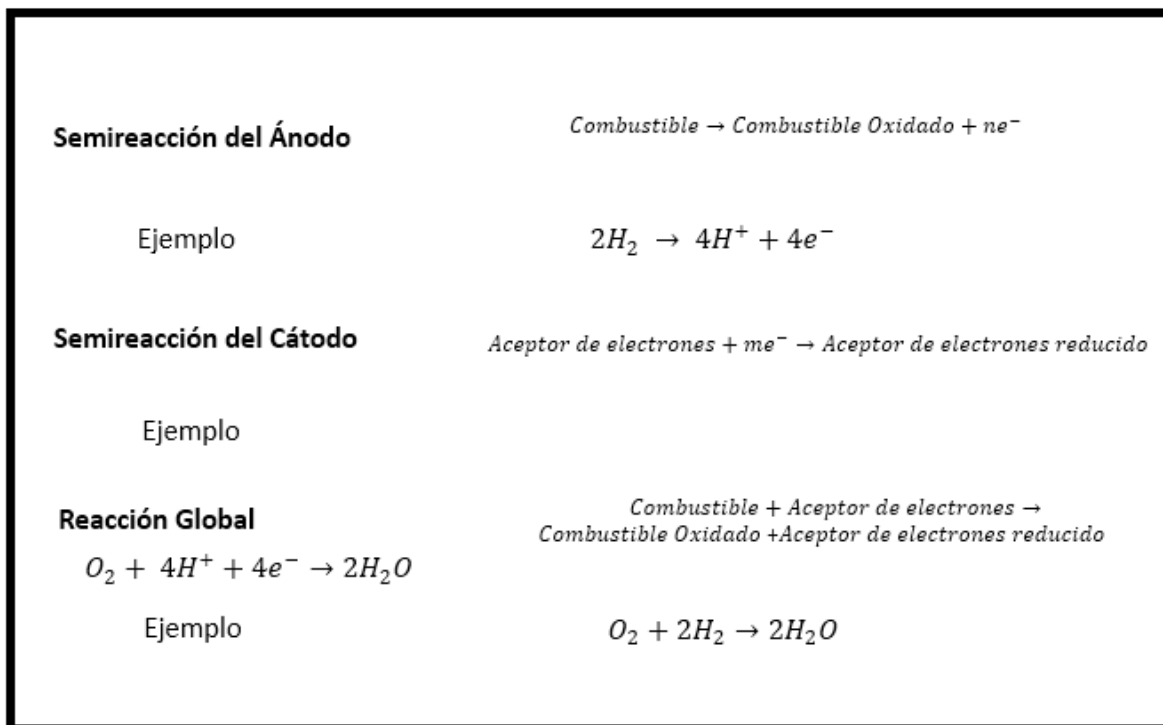
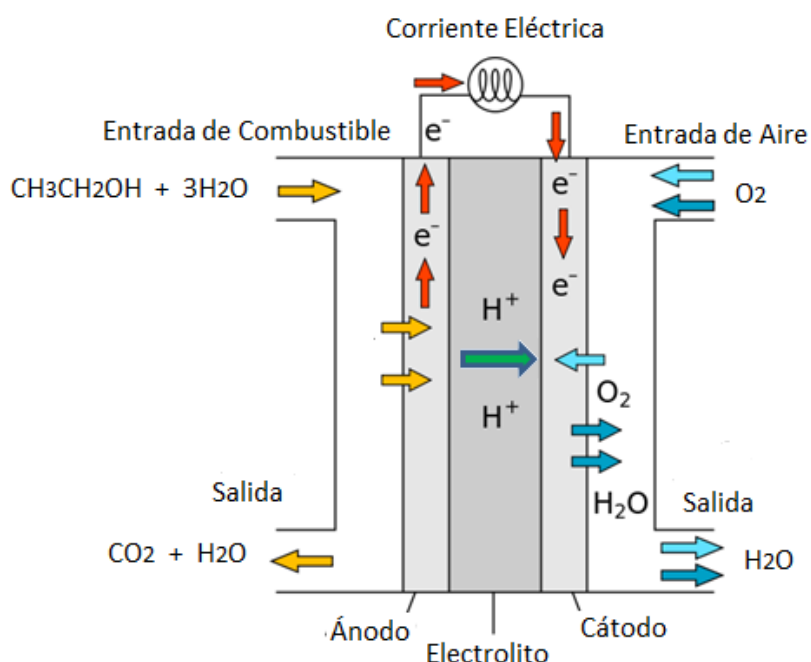


Figura 2.1. Reacciones en la celda de combustible.

El electrolito es el medio por el que se realiza el transporte de carga diferente de la corriente eléctrica, a la vez que comunica la cámara catódica con la anódica. Éste puede ser sólido o líquido, de carácter ácido, básico o neutro. La forma más sencilla en que se presenta el electrolito es en la de un puente salino.

Uno de los diseños más populares se conoce como MEA (*Membrane Electrode Assembly*, Ensamble Electrodo-Membrana). La idea de este concepto es usar un polímero conductor de iones como electrolito, el cual está unido de manera muy cercana a ambas cámaras electrónicas disminuyendo la distancia que los iones tienen que recorrer.



**Figura 2.2.** Diseño del tipo MEA de una celda de combustible de etanol. La imagen corresponde a la variación PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, Celda de Combustible con Membrana de Intercambio Protónico) en la cual los iones transportados son  $\text{H}^+$ . También existe la variación AAEMFC (*Alkali Anion Exchange Membrane*, Celda de Combustible con Membrana de Intercambio de Aniones Alcalinos), donde se transportan iones  $\text{OH}^-$  en el sentido contrario (cátodo→ánodo).

Una característica fundamental de la C.C., que afecta significativamente su desempeño y durabilidad, es la presencia de catalizadores. Los catalizadores son actores químicos que participan en la reacción, para el presente caso en las reacciones de óxido-

reducción, de manera que aceleran la velocidad de estas sin incurrir idealmente en la desaparición o degradación por incidencia de la mediación que realizan.

## **2.2. LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO**

El espectro de los catalizadores usados en ambos compartimentos electródicos es vasto. Sin embargo, en este estudio nos centraremos en las reacciones catódicas, en particular la RRO, debido a que ésta es considerablemente más lenta que las oxidaciones de los combustibles comunes hidrógeno, metanol y etanol.

Esto se debe a que la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo corresponde a un proceso bastante alejado del equilibrio termodinámico en un amplio margen de temperaturas y por tanto susceptible a producir los productos o los reactivos de la RRO (véase figuras 2.3 y 2.4) de manera difícil de controlar manipulando las condiciones de la celda de combustible.

En soluciones ácidas, el catalizador más activo conocido es el platino, el cual se usa prácticamente en todas las configuraciones del tipo PEMFC, utilizando más cantidad por unidad de superficie que en la reacción homóloga de oxidación. Por otra parte, en soluciones alcalinas se han usado como catalizadores la plata, óxidos de cobalto, platino y otros metales. El trabajo reciente sobre electrodos que reducen oxígeno en las C.C. se ha enfocado en los siguientes aspectos: (1) Intentos de aumentar la actividad, es decir disminuir la cantidad e incrementar el rendimiento, de los catalizadores de Pt y otros metales nobles. (2) Desarrollo de catalizadores inactivos a la oxidación de metanol u otro combustible que crucen desde cámara anódica a la catódica y entorpezcan la RRO. (3) Para los dos medios de reacción usados (ácido y básico), desarrollo de catalizadores para la ORR que no contengan Pt u otro metal noble, los cuales son costosos y escasos, pero que mantengan los desempeños de estos. (4) Desarrollo de catalizadores bifuncionales que actúen tanto en la reducción catódica como en la oxidación anódica.<sup>2</sup> Esta investigación se enfocó en el aspecto (3) para la ORR.

### 2.3. CATALIZADORES LIBRES DE METALES NOBLES PARA LA RRO

Los intentos de encontrar materiales para sustituir los catalizadores convencionales se han centrado principalmente en la utilización de tres metales de fácil adquisición: Co Ni y Fe. Se ha propuesto la utilización de un catalizador bimetalico de Fe-Ni soportado en una zeolita, mientras también se ha sugerido la utilización del soporte no estequiométrico  $[(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}]$ , ya que consideró que pudiesen haber efectos beneficiosos en la interacción catalizador-soporte<sup>3</sup>. Por otro lado se ha descubierto que ciertos compuestos macrocíclicos de metales de transición con cuatro nitrógenos coordinados al centro metálico, como las ftalocianinas, son muy activos para la reducción catalítica del oxígeno en medio ácido; sin embargo la estabilidad de este compuesto disminuye drásticamente con el tiempo además de que en una interfaz con un electrolito de membrana polimérica presentan problemas de ensamblaje.<sup>4</sup>

Otra dirección de investigación emplea compuestos derivados del grafito y el grafeno. Se ha encontrado que en medio básico este tipo de estructuras tienen una pequeña actividad en la reducción de oxígeno; incluso en medio ácido se han usado electrodos de grafito como contra-electrodos en ensayos de media celda, ya que son excelentes conductores electrónicos. Esto ha motivado la realización de ensayos para modificar las propiedades de estructuras grafenoides a través de dopajes con átomos de N, S ó B, entre otros, con el fin de aumentar la capacidad catalítica agregando sitios activos. Zheng y col.<sup>5</sup> concluyeron que dopajes mixtos de boro y nitrógeno, obtenidos a través de una síntesis con óxido de grafeno como precursor, aunque no alcanzan la actividad del platino, poseen una mayor estabilidad y requieren una inversión de menor costo. Este trabajo hizo parte de la motivación de nuestra investigación que se reportará más adelante.

### 2.4. ESTUDIOS COMPUTACIONALES RELACIONADOS CON LA RRO

Las aproximaciones desde el punto de vista computacional al problema de la reducción del oxígeno molecular en un catalizador pueden ayudar a clarificar aspectos que no son fácilmente accesibles por medio de la espectroscopia o las mediciones electroquímicas. Por ejemplo, la naturaleza de la interacción catalizador-O<sub>2</sub>, los efectos del solvente (principalmente agua), el cubrimiento de la superficie y los mecanismos de reacción.

En el campo de la catálisis, los métodos de simulación más populares son DFT (*Density Functional Theory*, Teoría del Funcional de la Densidad), AIMD (*Ab Initio Molecular*

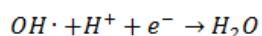
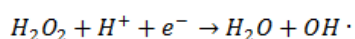
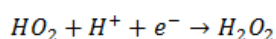
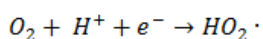
*Dynamics*, Dinámica Molecular de Primeros Principios), y MD (*Molecular Dynamics*, Dinámica Molecular).

Para el modelado del catalizador hay dos opciones principales:

- 1) La aproximación finita, la cual consiste en modelar el catalizador como un cúmulo, a la vez lo suficientemente grande como para que simule aproximadamente una superficie macroscópica o una nanopartícula, y de un tamaño manejable para los cálculos químico-cuánticos.
- 2) La aproximación periódica, la cual consiste en replicar bidimensionalmente una celda unitaria apropiadamente definida. En comparación con la aproximación finita, esta metodología es computacionalmente menos costosa, pero la interpretación de sus resultados puede ser menos transparente, ya que es necesario considerar las interacciones de las funciones de Bloch del catalizador con los orbitales moleculares (MOs) del adsorbato.<sup>6</sup>

## 2.5. MECANISMOS DE LA RRO

Dependiendo del medio en que se desarrolle (ácido o básico), la RRO exhibe diferentes mecanismos, los cuales han sido propuestos empleando indicios experimentales o teóricos. Para la RRO en medio ácido, Anderson y Albu<sup>7</sup> propusieron un mecanismo de esfera externa, esto es, donde el electrodo no participa de manera directa sino solo como un conductor de electrones (Fig. 2.3). Nørskov y col.<sup>8</sup> propusieron mecanismos para diferentes superficies metálicas, donde el electrodo-catalizador interacciona con el sustrato (ósea donde existe verdadera catálisis), para soluciones ácidas y básicas, distinguiendo dos clases de sub-mecanismos: los disociativos y los asociativos (Fig. 2.4).





**Figura 2.3.** Mecanismo de reacción de esfera externa propuesto para la RRO en medio ácido.

Mecanismo Disociativo		Mecanismo Asociativo	
$\frac{1}{2}O_2 + * \rightarrow O_{(ad)}$		$O_2 + * \rightarrow O_{2(ad)}$	
Medio Acido	Medio Básico	Medio Acido	Medio Básico
$O_{(ad)} + H^+ + e^- \rightarrow OH_{(ad)}$	$O_{(ad)} + H_2O + e^- \rightarrow OH_{(ad)} + OH^-$	$O_{2(ad)} + H^+ + e^- \rightarrow OOH_{(ad)}$	$O_{2(ad)} + H_2O + e^- \rightarrow OOH_{(ad)} + OH^-$
$OH_{(ad)} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O + *$	$OH_{(ad)} + e^- \rightarrow OH^- + *$	$OOH_{(ad)} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O + O_{(ad)}$	$OOH_{(ad)} + e^- \rightarrow O_{(ad)} + OH^-$
		$O_{(ad)} + H^+ + e^- \rightarrow OH_{(ad)}$	$O_{2(ad)} + H_2O + e^- \rightarrow H_2O + OH_{(ad)}$
		$OH_{(ad)} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O + *$	$OH_{(ad)} + e^- \rightarrow OH^- + *$

**Figura 2.4.** Mecanismos de reacción de esfera interna propuestos para la RRO en medios ácido y básico. El mecanismo disociativo conocido como de dos electrones es la variación que ocurre con mayor dificultad. El asterisco simboliza un sitio de anclaje en el catalizador.

Los trabajos computacionales recientes sobre la actividad catalítica de materiales grafenoides para la RRO<sup>5,9,10</sup> hacen énfasis en la energía de adsorción del  $^3O_2$  como principal parámetro de caracterización. Esto está justificado porque esta reacción es el primer paso del mecanismo asociativo en los medios de solución ácido y básico. Además, tal adsorción no tiene una barrera de energía, como sí ocurre en otras etapas de la reacción. Aún más, aunque los esquemas de reacción ilustrados en la Fig. 2.4 han sido establecidos para superficies metálicas y no son necesariamente aplicables en su totalidad para otros materiales, la primera etapa de adsorción es general. No obstante, Yu y col.<sup>11</sup> emplearon completamente los mecanismos asociativos y disociativos antes mencionados para simular una RRO sobre grafeno dopado con nitrógeno en medio básico, encontrando que la última etapa (la remoción de OH) posee casi la misma importancia que la de adsorción.

Los mencionados trabajos computacionales sobre la RRO consideran los siguientes aspectos: (1) Cargas formales en uno o dos átomos del catalizador involucrados en la adsorción el oxígeno. (2) Densidad de espín en uno o dos átomos del catalizador involucrados en la adsorción el oxígeno. (3) Brecha HOMO-LUMO del material catalizador. (4) Para superficies metálicas, el solapamiento de las bandas del sólido con los OM del oxígeno.

Los aspectos (1) y (2) están directamente relacionados con la fortaleza de la interacción entre el sustrato y los sitios ácidos o básicos que componen un centro activo catalítico. El aspecto (3) se relaciona con la observación de que entre menor sea la brecha HOMO-LUMO mayor será la reactividad. Para cúmulos grafenoides, Aihara<sup>12</sup> concluyó que la reducción de esa brecha proporciona en general favorabilidad en una gran cantidad de moléculas de anillos de benceno fusionados ante diferentes ataques. Por último, las interacciones entre las bandas o los orbitales moleculares de los catalizadores y los orbitales moleculares de los sustratos, son tenidos en cuenta en modelos de reactividad que involucran orbitales de frontera, como los desarrollados por Klopman<sup>13</sup>, Salem<sup>14</sup>, Fukui<sup>15</sup>, y Hoffmann<sup>16</sup>.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. NIVEL DE TEORÍA

Para determinar las estructuras electrónicas de cada sistema elegimos el nivel de teoría DFT, puesto que, como es bien conocido, éste incluye parte de los efectos de la correlación Coulombiana, al mismo tiempo con un costo computacional relativamente bajo, razones por las cuales es muy popular en el campo de la catálisis computacional. Para escoger el funcional de intercambio y correlación utilizamos el hecho de que la energía del HOMO<sup>1</sup> es aproximadamente el negativo de la energía de ionización (EI) de la molécula<sup>18,19</sup>, análogamente al teorema de Koopmans de la teoría de Hartree-Fock.<sup>20</sup> Específicamente, calculamos la energía del HOMO del <sup>3</sup>O<sub>2</sub> empleando varios funcionales y comparamos los resultados con el negativo del valor reportado de la EI de esta molécula.

Encontramos que los funcionales que mejor se aproximan a los datos experimentales son LSDA, HSEM1PBE y B3LYP. Descartamos el funcional HSEM1PBE, porque en pruebas realizadas éste mostró cierta inestabilidad en las optimizaciones de geometría de capa abierta. Entre los funcionales B3LYP y LSDA, elegimos el primero, debido a que la formulación matemática del segundo es menos sofisticada y podría no garantizar que los resultados para sistemas más complicados tengan el mismo nivel de aproximación.

No comparamos las energías de los HOMOs de estructuras grafenoides con sus EIs por las siguientes razones: (1) Falta de información sobre las EIs de los cúmulos modelo prístinos y dopados utilizados (véase la Sec. 3.3). (2) La diferencia intrínseca entre la energía del HOMO de un cúmulo grafenoide (finito) y la función de trabajo del grafeno (prácticamente infinito).

Para lograr un compromiso entre tamaño y costo computacional, escogimos el popular conjunto de base 6-31G(*d,p*), en donde cada orbital atómico (OA) de la capa interna está contraído en términos de 6 (funciones Gaussianas) primitivas tipo *s*, cada OA de

---

<sup>1</sup> Estrictamente hablando, en DFT no hay OMs, sino los llamados orbitales de Kohn-Sham (KS). Sin embargo, siguiendo la costumbre, usaremos los acrónimos HOMO y LUMO para los orbitales de KS más alto ocupado y más bajo desocupado, respectivamente. Además, es bien sabido que los orbitales de KS se pueden emplear para interpretaciones cualitativas de manera análoga a como se emplean los OMs de Hartree-Fock.

valencia está representado como la combinación lineal de dos funciones, una contraída en términos de 3 primitivas *s* o *p* y la otra siendo una Gaussiana *s* o *p*. Se añade una función difusa *d* para cada átomo diferente de H y una función de polarización *p* para los átomos de H.

Ya que se debe tener en cuenta lo mejor posible la interacción entre el oxígeno triplete y un fragmento grafenoide todos los cálculos se realizaron como U-B3LYP, es decir usando la teoría de los funcionales de densidad con el funcional B3LYP de manera no restringida (*Unrestricted*), por tanto las funciones de onda generadas se componen de OM con parte espacial única para cada electrón sin tener en cuenta la degeneración en el eigenvalor de la energía.

Los cálculos se realizaron utilizando el paquete de software Gaussian® 9.0 en un computador Dell® *WorkStation* T3500 que posee un procesador Intel Xenon®.

### 3.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

#### 3.2.1. EVALUACIÓN DE LA ENERGÍA DE ADSORCIÓN DEL $^3\text{O}_2$

En este reporte evaluamos la energía de adsorción del oxígeno molecular (EAOM) sobre cúmulos grafenoides modelo, como un indicio de la actividad catalítica de los últimos para la RRO, el cual no involucra especulación alguna con respecto al mecanismo de la reacción (véase la Fig. 2.4).

Definimos la EAOM ( $E_{ad-3\text{O}_2}$ ) como:

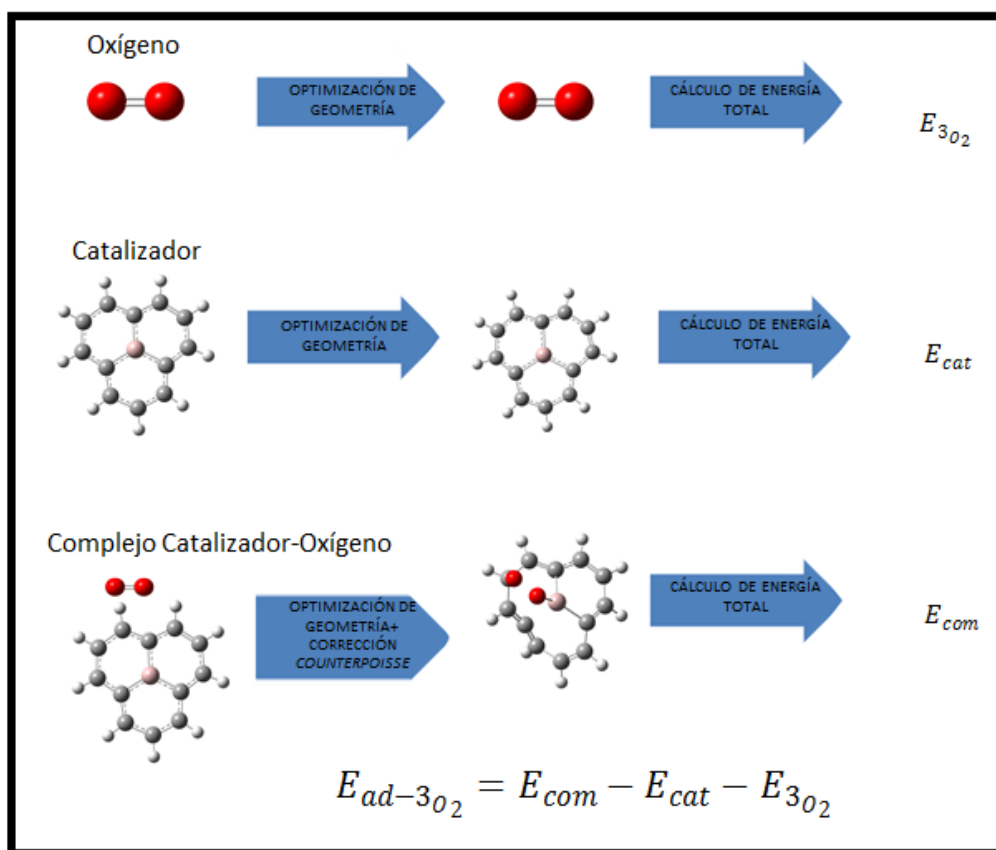
$$EAOM = E_{ad-3\text{O}_2} = E_{com} - (E_{cat} + E_{3\text{O}_2}) \quad (1)$$

Donde  $E_{3\text{O}_2}$  es la energía de la molécula de  $^3\text{O}_2$ ,  $E_{cat}$  es la energía del cúmulo catalizador y  $E_{com}$  es la energía del complejo sustrato-adsorbato. Un valor negativo de  $E_{ad-3\text{O}_2}$  indica que el complejo es más estable que las moléculas separadas, mientras que un valor positivo indica que el complejo no se forma.

En la expresión anterior, la energía de una molécula es la suma de las energías electrónica y nuclear en la geometría más estable. En cualquier punto a lo largo de la coordenada de reacción, tal geometría se obtiene por medio de un proceso de optimización. Para el cálculo de  $E_{com}$ , durante la optimización de geometría se aplicó la

corrección *counterpoise* para aliviar el error de superposición de bases. Esto es necesario porque empleamos la misma base para los cálculos de cada molécula individual y de su complejo, lo cual puede producir inconsistencias en el cálculo de la EAOM.

Para cada complejo candidato colocamos la molécula de oxígeno sobre el catalizador a una distancia de 2.5 Å y corrimos la optimización con la corrección *counterpoise*. Por lo general, una EAOM negativa está asociada con un acortamiento drástico de la distancia inicial, mientras que para una EAOM positiva ocurre lo contrario.



**Figura 3.1.** Esquema del procedimiento usado para calcular la EAOM.

En las ya citadas refs. 5, 9, 10,11 se determina que los sitios activos de adsorción son aquellos donde se desarrolla una carga formal positiva grande, es decir, un sitio ácido de Lewis. Tomando en cuenta que el oxígeno actúa como una base de Lewis, para facilitar el proceso de optimización lo colocamos sobre sitios ácidos donde esperamos que se forme el aducto de Lewis.

Para los cúmulos pequeños, los sitios de adsorción de oxígeno, después de las optimizaciones de la geometría, resultaron ser los bordes, el centro, y los sitios donde se sustituyeron átomos de carbono por otros átomos. No se encontraron diferencias significativas en las configuraciones finales (ni en la EAOM, por supuesto) para diferentes geometrías de partida. Tomando en cuenta esta experiencia, para los cúmulos más grandes el oxígeno se colocó solo en los sitios donde hubo sustitución de átomos de carbono.

### 3.2.2. ESTIMACIÓN DE LA INTERFERENCIA DEL SOLVENTE

La molécula de H<sub>2</sub>O es la especie más abundante que rodea el medio de reacción y es también el producto final del mecanismo de la RRO en medio ácido. Esta molécula también puede adsorberse sobre el catalizador e incluso podría interferir con la adsorción del oxígeno. Por lo tanto, evaluamos también la energía de adsorción de agua (EAA), definida de manera análoga a la EAOM como:

$$E_{ad-H_2O} = EAA = E_{com} - (E_{cat} + E_{H_2O}) \quad (2)$$

Donde ahora  $E_{com}$  es la energía del complejo catalizador-agua. El procedimiento empleado para calcular cada término de esta ecuación es totalmente análogo al de la Ec. (1).

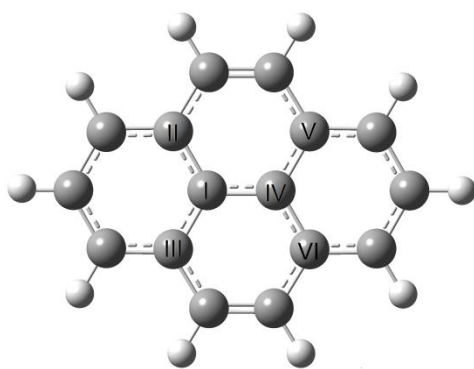
Cuando la EAA resulta ser similar o más negativa que la EAOM para un cúmulo candidato a catalizador, es probable que su actividad en la RRO sea baja, debido al envenenamiento de los sitios activos por parte del solvente, aun cuando el valor de la EAOM sea favorable en comparación con un catalizador de referencia.

### 3.3. MODELADO DE LOS CATALIZADORES

Para establecer un modelo finito de un catalizador de grafeno dopado con Al, B, N y Si, en primer lugar utilizamos una molécula de pireno como plantilla, sustituyendo algunos de sus átomos de C por átomos de Al, B, N o Si (ver la Fig. 3.2). Tales sustituciones no fueron aleatorias, sino especificadas de la siguiente manera:

1) El número máximo de átomos de N es 4, mientras que el número máximo de átomos de Al, B y Si es 1.

2) Un átomo de Al, B, o Si solo puede ocupar el sitio I, mientras que un átomo de N puede ocupar los sitios II, III, IV, V, VI.



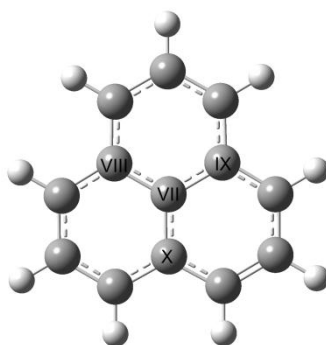
**Figura 3.2.** Molécula de pireno ( $C_{16}H_{10}$ ), con los sitios designados para las sustituciones. El sitio I solo puede ser ocupado por un átomo de Al, B o Si. Los sitios II, III, IV, V y VI solo pueden ser ocupados por un átomo de N. Las esferas de color gris y blanco representan átomos de C y H, respectivamente.

Aun con estas restricciones, el número de configuraciones posibles es muy grande. Por lo tanto, solo consideramos las configuraciones especificadas en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Patrones de sustitución sobre el pireno considerados. La letra R simboliza uno de los tres elementos Al, B, o Si. El guion indica ausencia de sustitución.

Configuración	Sitio					
	I	II	III	IV	V	VI
1	R	-	-	-	-	-
2	R	N	-	-	-	-
3	R	N	N	-	-	-
4	R	N	N	N	-	-
5	R	N	N	-	N	N
6	-	N	-	-	-	-
7	-	N	N	-	-	-
8	-	N	N	N	-	-
9	-	N	N	-	N	N

En sus estados electrónicos fundamentales, el oxígeno es un triplete mientras que el pireno es un singulete. Para arrojar luz sobre el efecto de la multiplicidad del espín, en segundo lugar consideramos una plantilla de fenaleno con uno de sus átomos de H retirados, a la que llamaremos fenaleno-H, la cual es un doblete (ver la Fig. 3.3). La Tabla 3.2. muestra los patrones de sustitución sobre esta plantilla.



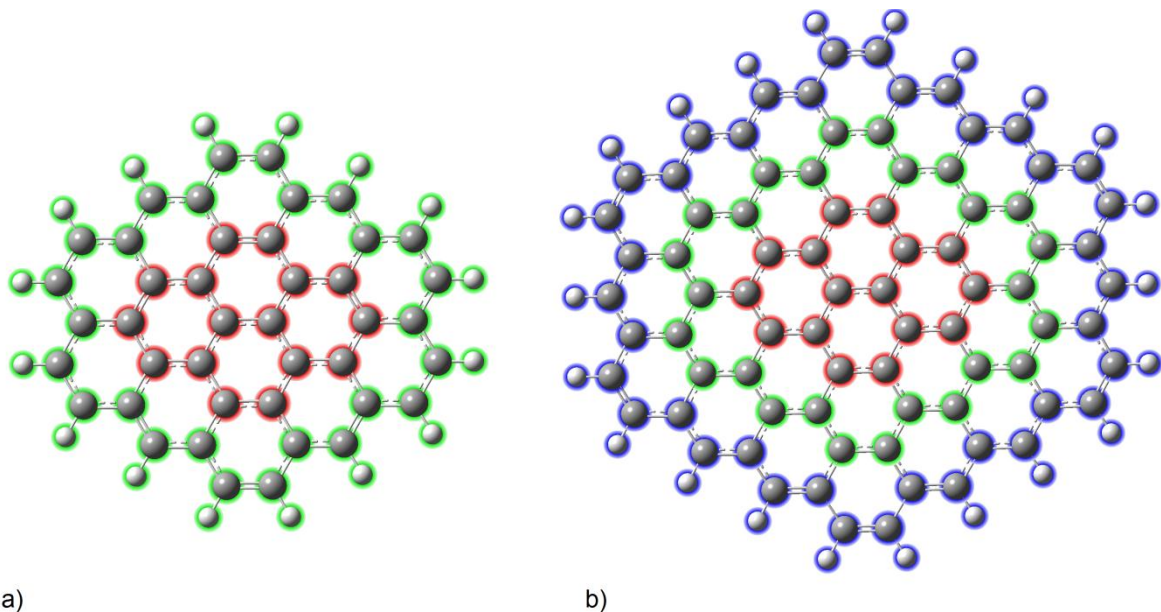
**Figura 3.3.** Molécula de fenaleno-H ( $C_{13}H_9$ ) con los sitios designados para las sustituciones. El sitio VII solo puede ser ocupado por un átomo de Al, B o Si. Los sitios VIII, IX, X solo pueden ser ocupados por un átomo de N. Las esferas de color gris y blanco representan átomos de C y H, respectivamente.

**Tabla 3.2.** Patrones de sustitución sobre los fenaleno-H considerados. La letra R simboliza uno de los tres elementos Al, B, o Si. El guion indica ausencia de sustitución.

Configuración	Sitio			
	VII	VIII	IX	X
1	R	-	-	-
2	R	N	-	-
3	R	N	N	-
4	R	N	N	N
6	-	N	-	-
7	-	N	N	-
8	-	N	N	N

Para establecer el efecto del tamaño de la plantilla, en tercer lugar consideramos moléculas más grandes, obtenidas reemplazando los hidrógenos del pireno por uno y dos cinturones concéntricos de átomos de C, con los bordes saturados con átomos de H, las cuales denominamos pireno+1 y pireno+2, respectivamente (ver Fig. 3.4).





**Figura 3.4.** a) Plantilla pireno+1 ( $C_{40}H_{16}$ ). El sombreado rojo representa los carbonos del pireno, y el verde el primer cinturón de expansión saturado con hidrógenos. b) Plantilla pireno+2 ( $C_{79}H_{23}$ ). El sombreado rojo representa los carbonos del pireno, el verde el primer cinturón de expansión, y el azul el segundo cinturón de expansión saturado con hidrógenos.

Las sustituciones atómicas realizadas en las plantillas pireno+1 y pireno+2 se definieron a partir de las configuraciones más activas encontradas en las estructuras pirenoides, como se explica en la sección siguiente.

### 3.4. ORGANIZACIÓN SISTEMÁTICA DE LOS ENSAYOS

El procedimiento consta de los siguientes pasos:

- 1) Cálculo de la EAOM para las estructuras pirenoides y fenalenoides.
- 2) Selección de las estructuras pirenoides que tengan una EAOM no inferior al 80% del valor reportado de -1.0 eV para la EAOM en Pt [111]<sup>21</sup> (es decir la EAOM debe ser menor o igual a -0.8 eV).
- 3) Cálculo de la EAA para las estructuras pirenoides seleccionadas en (2).
- 4) De las estructuras pirenoides seleccionadas en (2), se seleccionan, a su vez, las que tengan un cociente entre su EAA y su EAOM no mayor a 0.35 (lo cual garantiza que en el catalizador la EAOM es 2.85 veces mayor que la EAA).
- 5) Transferencia de los patrones de dopaje de las estructuras pirenoides sobrevivientes del paso (4) a las plantillas pireno+1 y pireno+2.

- 6) Cálculo de la EAOM para las estructuras derivadas de las plantillas pireno+1 y pireno+2.
- 7) Selección de las estructuras examinadas en el paso (6) de acuerdo al criterio especificado en el ítem (2).
- 8) Cálculo de la EAA para las estructuras seleccionadas en el paso (7).
- 9) De las estructuras seleccionadas en el paso (7), se seleccionan, a su vez, las que cumplan el criterio especificado en (4).

Adicional a lo anterior se estudiaron las siguientes situaciones adicionales:

Variación de la EAOM en estructuras provenientes del paso 4) en oxígeno acompañado por solvatación explícita para la evaluación del efecto del solvente.

Efecto de aumentar la carga eléctrica con en la EAOM utilizando una plantilla tipo pireno+1 con un patrón de dopaje de baja favorabilidad.

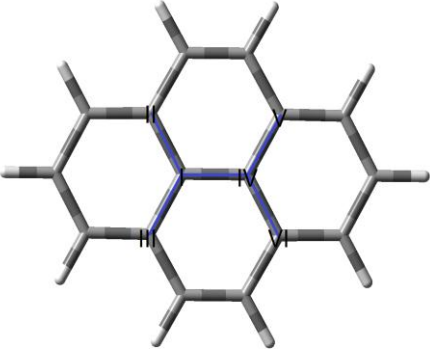
## 4. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

### 4.1. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

#### 4.1.1. EAOM Y EAA DE LAS ESTRUCTURAS DERIVADAS DEL PIRENO

En la Tabla 4.1 están indicados en amarillo los patrones de dopaje que pasaron el primer filtro, y en rojo los prometedores para ser catalíticamente activos, tales configuraciones son identificadas en la Tabla 3.1 como 1 con R=Si, 4 con R=B, y 8. Estos patrones de sustitución se transferirán posteriormente a los cúmulos pireno+1 y pireno+2 para su evaluación.

**Tabla 4.1.** Evaluación de las estructuras derivadas del pireno. Las estructuras evaluadas son sustituciones atómicas del pireno prístino en las posiciones señaladas por los números romanos del I al VI. Se incluye la propia molécula de pireno con fines comparativos.

Estructura	Pasos (1) y (2)		Pasos (3) y (4)	
	EAOM (eV)	EAOM $\leq$ -0.8?	EAA (eV)	EAA/EAOM $\leq$ 0.35?
				
Pireno prístino	1.70	NO	-	-
II=N	-2.37x10 <sup>-2</sup>	NO	-	-
II=N, III=N	-1.63x10 <sup>-1</sup>	NO	-	-
II=N, III=N, IV=N	-1.26	SI	-0.41	SI
II=N, III=N, V=N, VI=N	1.08	NO	-	-
I=B	-2.27x10 <sup>-1</sup>	NO	-	-
I=B, II=N	1.52	NO	-	-
I=B, II=N, III=N	-1.02x10 <sup>-4</sup>	NO	-	-
I=B, II=N, III=N, IV=N	-1.31	SI	-0.30	SI
I=B, II=N, III=N, V=N, VI=N	-2.35x10 <sup>-1</sup>	NO	-	-
I=Al	-1.46	SI	-1.21	NO
I=Al, II=N	-8.13x10 <sup>-1</sup>	SI	-1.64	NO
I=Al, II=N, III=N	-3.48	SI	-1.63	NO

I=Al, II=N,III=N,IV=N	-4.63	SI	-5.09	NO
I=Al, II=N,III=N,V=N, VI=N	-4.77	SI	-1.87	NO
I=Si	-8.59x10 <sup>-1</sup>	SI	-0.19	SI
I=Si, II=N	-2.66	SI	-0.58	NO
I=Si, II=N,III=N	-5.07	SI	-5.11	NO
I=Si, II=N,III=N,IV=N	-6.26	SI	-5.64	NO
I=Si, II=N,III=N,V=N, VI=N	-5.26	SI	-2.88	NO

#### 4.1.2. EFECTO DEL SOLVENTE EN LAS ESTRUCTURAS DERIVADAS DEL PIRENO

Aquí consideramos únicamente las estructuras prometedoras para ser catalíticamente activas indicadas en la Tabla 4.1.

##### 4.1.2.1. ENERGÍA DE INTERACCIÓN DEL OXÍGENO EN AGUA

En primer lugar, determinamos si la energía de interacción del <sup>3</sup>O<sub>2</sub> en el medio acuoso circundante es comparable a la EAOM sobre los catalizadores modelo en el vacío obtenida en la Sec. 4.1.1. La energía de interacción se evalúa de manera análoga a la EAOM y la EAA como

$$E_{int} = E_{espsol} - (E_{H_2O} + E_{esp}) \quad (3)$$

Donde  $E_{int}$  es la energía de la especie interactuante, y  $E_{H_2O}$  y  $E_{esp}$  son las energías de las moléculas de agua y de la especie en el vacío, respectivamente. La metodología para calcular los términos de la Ec. (3) es análoga a la de las Ecs. (1) y (2).

El solvente se modeló explícitamente utilizando 6 moléculas de agua como esfera de solvatación, la cual es una aproximación razonable para moléculas pequeñas.<sup>21</sup> Para propósitos de comparación, se evaluaron las energías de solvatación del <sup>3</sup>O<sub>2</sub>, el ión hidroxilo y una unidad de agua con moléculas semejantes

**Tabla 4.2.** Comparación de la  $E_{sol}$  del oxígeno molecular, el ión hidroxilo y el agua. El valor de  $E_{H_2O}$  fue -1,25x10<sup>4</sup> eV.

Especie	$E_{esp}$ (a.u.)	$E_{espsol}$ (a.u.)	$E_{sol}$ (eV)
O <sub>2</sub>	-4,09 x10 <sup>3</sup>	-1,66 x10 <sup>4</sup>	1,09
OH <sup>-</sup>	-2,06 x10 <sup>3</sup>	-1,45x10 <sup>4</sup>	-2,07
H <sub>2</sub> O	-2,08 x10 <sup>3</sup>	-1,46 x10 <sup>4</sup>	-3,73

Como puede observarse en la Tabla 4.2, la interacción entre el oxígeno con el clúster acuoso resulta en una energía no favorable, diferente a lo que ocurre con las otras dos especies. Lo anterior no pretende por su puesto decir que la solubilidad de la especie  $O_2$  es un fenómeno imposible, puesto que es ampliamente entendido que esto no ocurre así. El oxígeno posee una solubilidad en agua de 8,24 mg/L <sup>21</sup>. El tipo de método utilizado en este apartado no está diseñado para evaluar propiedades macroscópicas como la solubilidad del sustrato, en primer lugar porque no han sido modelados efectos tales como la presión y la temperatura (el valor de la solubilidad en la referencia se encuentra a 1 atm y 25 °C) del medio haciendo la comparación cualitativa de la entre el valor de la tabla 4.2 y la solubilidad experimental poco justa.

Por otro lado la existencia de valores (ya sean positivos o negativos) de energía de interacción pueden representar de alguna manera una inferencia importante en la atracción o repulsión de la especies presentes en el medio de reacción por el catalizador, por lo menos en la aproximación al solvente que se ha manejado.

De manera local, dado el pequeño clúster de solvente utilizado en los cálculos, y usando ahora si los datos numéricos de la tabla 4.2, podría pensarse entonces que el oxígeno se adherirá con más fuerza a un catalizador en solución que en el vacío, ya que preferirá desprenderse de las moléculas de agua con las que no posee afinidad antes de seguir junto a ellas.

Con base en el razonamiento anterior es aceptable decir que las estructuras elegidas en el paso 4) además de que tienen una EAOM muy superior a su EAA en el vacío, el oxígeno unido a ellas encuentra un medio hostil a su desorción el medio acuoso, contrario a una molécula de agua que está en la capacidad de ser bien recibida por sus pares.

Llegado a este punto puede ser razonable cuestionar los pasos propuestos para discriminar moléculas candidatas debido a que en ningún caso se tuvo en cuenta la solvatación, sin embargo cabe decir que ya que una de las motivaciones de este estudio es ofrecer estructuras candidatas a catalizar la ORR en una celda de combustible con un criterio sea mínimamente cuidadoso y aplicable a la mayor cantidad de diseños, es necesario asegurarse que la afinidad del catalizador se inclina por el sustrato en vez del agua inclusive en el peor de los casos, es decir cuando la presencia del agua no se da como solvente, lo anterior puede pasar en sistemas que cuenten con un cátodo

expuesto al aire en donde el agua llega a través del electrolito o es generada (medio ácido) y posteriormente evaporada.

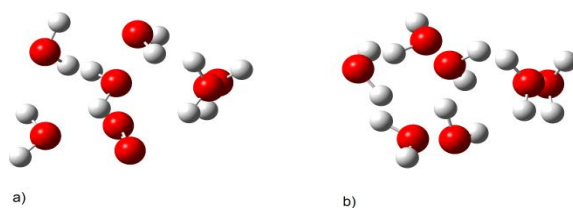


Figura 4.1. Moléculas solvatadas por seis unidades de agua. a) Oxígeno triplete b) Agua.

#### 4.1.2.2. EAOM CON UNA ESFERA DE SOLVATACIÓN

Una vez mostrada la importancia de las interacciones que resultan de la solvatación del oxígeno molecular con moléculas de agua se procede a calcular el efecto de ese solvente modelado como un cúmulo de seis miembros de moléculas en el valor de la EAOM. Se calculó la energía de adsorción sobre las estructuras antes mencionadas utilizando la Ec. (2) pero intercambiando el término  $E_{3O_2}$  por  $E_{esp}$  de la Ec. (4) haciendo referencia al oxígeno como especie solvatada, y dotando al término  $E_{com}$  (energía del complejo formado) con el significado de producto que se genera al reaccionar el oxígeno solvatado con el catalizador. Los resultados de la inclusión de la esfera de solvatación comparados con la reacción en el vacío para la reacción de adsorción de oxígeno sobre las estructuras basadas en pireno antes comentadas se relacionan a continuación.

Tabla 4.2. Comparación de la EAOM con y sin solvatación.

Estructura	EAOM Vacío (eV)	EAOM, $^3O_2$ solvatado (eV)	Incremento %
configuración 1, R=Si	-0,859	-5,64	556,57
configuración 4, R=B	-1,31	-6,29	380,15
configuración 8	-1,26	-6,00	376,19

Se confirma por tanto lo expuesto de manera anterior de que el solvente incrementa la adherencia del oxígeno con el catalizador aumentando la interacción de ambos. Yu y col.<sup>11</sup> han encontrado un efecto similar en el incremento de la EAOM pero utilizando como solvatación 41 moléculas de agua y como funciones de base de ondas planas. No se calculó la EAA con acompañamiento de solvente, se esperaría como se ha manifestado una disminución respecto del valor de referencia en el vacío.

### 4.1.3. EVALUACIÓN DE LAS CONFIGURACIONES OPTIMAS EN PIRENO SOBRE PIRENO+1 Y PIRENO+2

A continuación se presentan las moléculas de mayor tamaño con las configuraciones elegida de manera previa y su desempeño en la EAOM de forma comparativa.

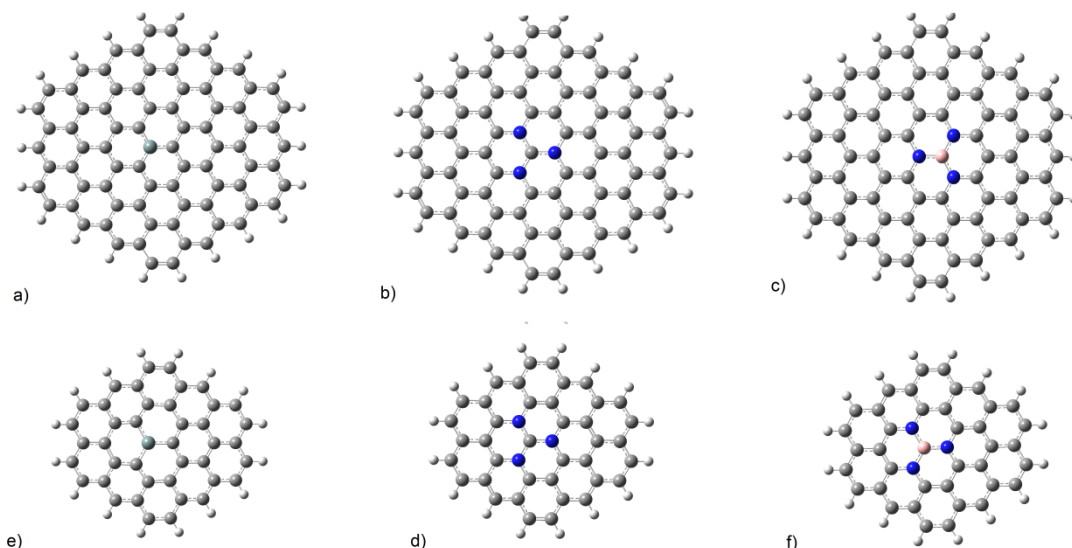


Figura 4.2. Cúmulos evaluados. a) Configuración 1 con R=Si sobre pireno+2.. b) Configuración 4 con R=B sobre pireno+2. .c) Configuración 8 sobre pireno+2. d) Configuración 1 con R=Si sobre pireno+1. e) Configuración 4 con R=B sobre pireno+1. f) Configuración 8 sobre pireno+1.

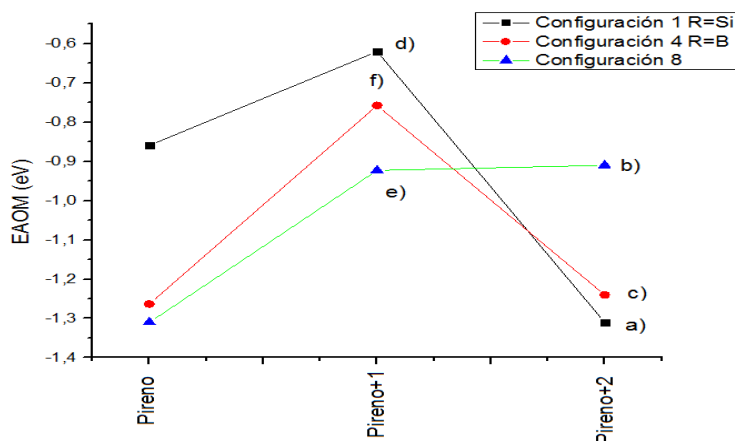


Figura 4.3. EAOM contra tipo de molécula. Los literales del a) al f) se corresponden con los de la figura 4.1. Aquellos puntos sin marcar se relacionan con las moléculas obtenidas en el apartado anterior.

Tal como puede observarse en la figura 4.3 el valor de la EAOM no escala de manera uniforme conforme aumenta el tamaño del cúmulo para una misma configuración dada. Este efecto es más dramático en las configuraciones ilustradas en color negro y rojo en

el anterior arreglo puntos. Lo anterior parece indicar que pese a lo afirmado en la bibliografía consultada, no resulta tan acertado sostener que un cúmulo grafenoide con determinada sustitución atómica es representativo de cualquier sistema real de esa índole en la RRO (basándose en el valor de la EAOM). Sin embargo es necesario un mayor número de cálculos para corroborar este indicio.

En otras palabras, cada molécula opera de forma particular, y si se hacen simulaciones sobre una estructura, estas aplican única y exclusivamente a esta bajo la veracidad de las aproximaciones consideradas en el modelo. Hasta el momento los cúmulos etiquetados como e) y f) no cumplen con las condiciones establecidas concernientes a la organización de los ensayos y por tanto son descartados. Los valores de EAA para las moléculas de la figura 4.2 se relacionan a continuación.

Tabla 4.3. Evaluación de configuraciones sobre pireno. Y pireno+2 Las moléculas evaluadas enmarcadas en los literales del a) al f), corresponden a las denominaciones establecidas en la figura 4.1.

Moléculas Evaluadas (Figura 4.1)	Paso 6) y 7)		Paso 8) y 9)	
	EAOM(eV)	EAOM $\leq -0.8$ ?	EAA (eV)	EAA/EAOM $\leq 0.35$ ?
a)	-1,31	SI	-1,1	NO
b)	-1,24	SI	-0,22	SI
c)	-0,91	SI	-0,24	SI
d)	-0,62	NO	-	-
e)	-0,92	SI	-0,15192768	SI
f)	-0,76	NO	-	-

De acuerdo a lo anterior las estructuras a), b), c) y e) se postulan con posible actividad catalítica para la ORR. Cabe anotar que como en el caso de la adsorción de oxígeno, la EAA no se mantiene en una configuración dada a medida que crece el cúmulo.

#### 4.1.4. EFECTO EN LA EAOM DEL INCREMENTO DE CARGA ELECTRICA EN UN CÚMULO CON BAJA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se utilizó el cúmulo con el desempeño más pobre en la catálisis de la RRO (configuración 1 con R=Si sobre la plantilla de pireno+1 ó molécula d) de la figura 4.2), para observar si un aumento considerable de carga eléctrica sobre él, produce un efecto beneficioso en los valor de la EAOM que en principio no es el más idóneo. Debido a las limitaciones del software de cálculo de estructura electrónica solo pudieron ser incluidas



estructuras que poseyeran múltiplos enteros de la carga elemental. No se consideró una carga positiva de manera que contrarrestara la polaridad del electrodo por simplicidad.

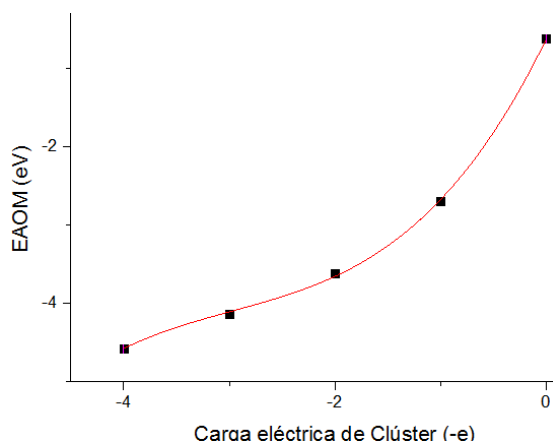


Figura 4.4. Efecto de la carga eléctrica sobre la configuración 1 con R=Si colocada en una plantilla de pireno+1. Los múltiplos de la carga elemental del electrón fueron: 0, 1, 2, y, 4. El ajuste en color rojo es tipo polinomial grado 3 cuyo valor de R cuadrado es de 0,99, y predice que ejemplo un aumento de la carga eléctrica de 0,1 veces la carga fundamental en el catalizador incrementaría la EAOM desde -0,6258 e.V. hasta -0,8953 es decir un 43%.

Como puede verse, a medida que aumenta la carga neta negativa en la molécula de pireno+1 sustituida por un átomo de Si, su desempeño mejora sustancialmente, se esperaría que en otros cúmulos se obtuviera un efecto similar. Las razones de este comportamiento se expondrán en un apartado posterior.

## 4.2. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES MOLECULARES QUE INCIDEN EN LA RESPUESTA DE LA EAOM

Como se adelantó en la sección de antecedentes, las explicaciones entorno a los factores que inciden en el valor de la EAOM comprenden diferentes propiedades presentes en las estructuras que usualmente se simulan. Resulta sumamente útil obtener relaciones matemáticas simplificadas que resuman lo obtenido en una optimización de geometría basada en cálculos de estructura electrónica ab initio, con el fin de entender la interacción entre el oxígeno y un posible catalizador. Por tanto se consolida como deber de este trabajo poner a prueba las posibles correspondencias que puedan existir entre ciertos factores de uso común en la literatura y la EAOM como indicador de actividad de un material en la RRO. No ésta de más decir que ecuación que represente de manera aceptable la EAOM no por si sola determinará cuál es el mejor catalizador, como se vio anteriormente debe tenerse en cuenta entre otros

aspectos como mínimo la no viabilidad de la adsorción del solvente por encima del sustrato.

#### 4.2.1. LA CARGA FORMAL, LA DENSIDAD DE ESPÍN Y LA BRECHA HOMO-LUMO

Para empezar se evaluó la propiedad conocida como carga formal (la carga que se suele asociar con la electronegatividad o polaridad de un átomo en una molécula), que frecuentemente usa dos representaciones: la llamada carga de Mulliken <sup>23</sup> y la carga natural de enlace.<sup>24</sup> A partir de ahora se denominarán carga Mulliken y carga natural respectivamente. La carga formal se tomó únicamente del átomo donde se ancló uno o ambos oxígenos, en caso de anclaje en dos átomos diferentes se usó un promedio.

Es preciso recordar que el estudio de las propiedades que inciden en la adsorción se tomaron los datos correspondientes a configuraciones basadas en pireno y en fenaleno-H.

En la siguiente figura se ilustra un intento de correlacionar ambas cargas formales con la EAOM, y seguido a esto se muestran ajustes a algunas expresiones y sus valores de R cuadrado .

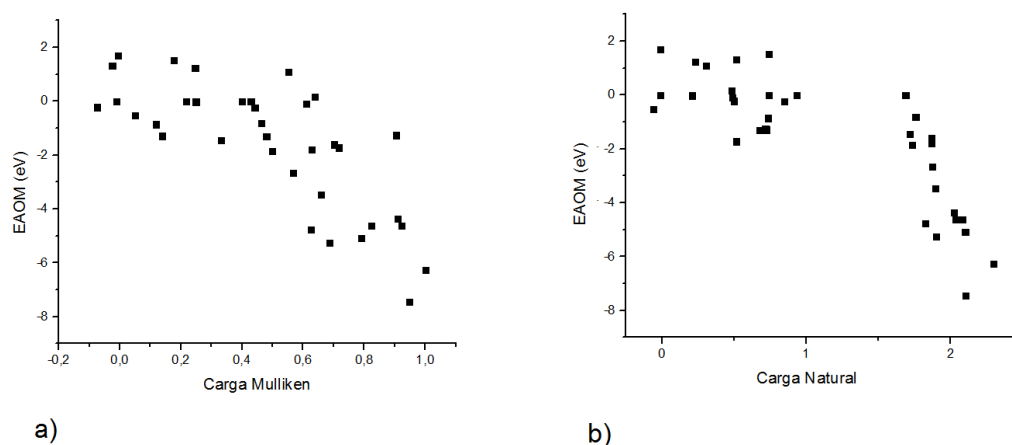


Figura 4.5. EAOM contra carga formal del punto (átomo) de anclaje. a) Carga Mulliken b) Carga Natural.

Ambos conjuntos de datos fueron ajustados a diferentes funciones de uso común el software de procesamiento Origin 9.0 obteniéndose que:

-El promedio de los coeficientes de R cuadrado para los ajustes que involucran la carga de Mulliken fue de 0,568 mientras lo que utilizan la carga natural fue de 0,742.

-El mejor ajuste encontrando corresponde a la función *Poly5* que hace referencia a un polinomio de grado 5 utilizando como variable independiente la carga natural y cuyo valor de R cuadrado fue 0,798.

Sobre lo anterior debe comentarse que aunque existe cierta tendencia que relaciona la carga formal de cierta forma con la EAOM ninguna de las dos cargas formales es totalmente satisfactoria de acuerdo al coeficiente R cuadrado de cada ajuste (lo máximo encontrado es de casi 0,8 perteneciente a un polinomio de grado 5). Es más aunque no se muestran, los errores estándar de los coeficientes pertenecientes a cada ajuste tienen una magnitud igual a mayor que la cantidad a la que hacen referencia. Por otro lado la carga natural o carga NBO describe de forma más uniforme la correlación energía de adsorción-carga formal que su contraparte la carga de Mulliken. Lo antes expuesto lleva a pensar que utilizar una sola variable propia de la estructura de las moléculas catalizadoras es demasiado simple como para describir el valor de la EAOM con cierta consistencia.

En otro intento por lograr una correlación que con solo una variable independiente pudiera describir la EAOM, se hizo uso de los razonamientos esgrimidos en trabajos antes mencionados en el apartado 2 del documento, concernientes a la brecha HOMO-LUMO como principal contribuyente al valor de la EAOM de una estructura en particular. Con el mismo conjunto de funciones usadas en la correlación propuesta de la figura 4.5, se encontró que los valores obtenidos de R cuadrado y los errores estándar de los parámetros son mucho peores utilizando la brecha HOMO-LUMO como variable independiente en vez de la carga formal. En otras palabras la dependencia de la EAOM con la brecha HOMO-LUMO es sumamente débil, contrario a lo que afirman Xia y Wang (referencias 4 y 10). Lo anterior puede afirmarse con el cierto grado de confianza, debido a que el número de ensayos (35 para estos ajustes) en este trabajo es mayor que aquellos reportados por los citados autores (12 de Wang y 4 de Xia).

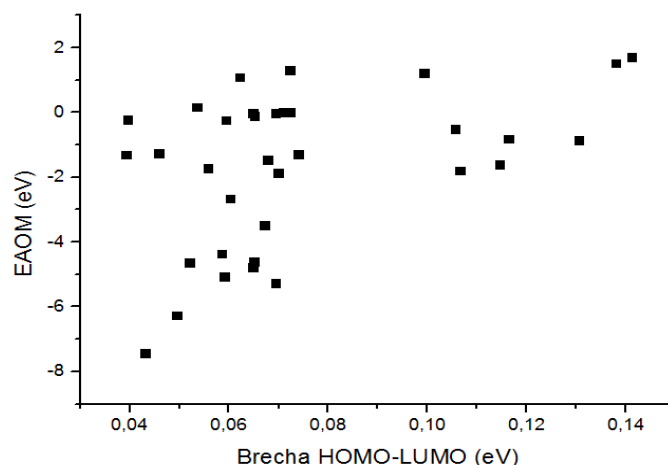


Figura 4.6 .EAOM contra brecha HOMO-LUMO. Ningún ajuste sobrepasa el valor de 0.126 en el coeficiente de R cuadrado.

Seguido a esto se usaron dos propiedades como variables independientes para ajustar el valor de la EAOM, siendo una de ellas la carga formal, pero únicamente del tipo carga natural ya que demostró mejor correlación a través del valor de R cuadrado. La otra variable que se usó fue la densidad de espín localizada en el átomo de anclaje. Como se recordara dicha propiedad fue señalada en el apartado de Marco Teórico y Antecedentes. La relación de la EAOM con las dos variables antes mencionadas es un grupo de puntos en 3D. Al igual que como se hizo con la correlación que solo incluía la carga formal se hicieron una serie de ajustes con diferentes funciones. El mejor ajuste correspondió al dado por la función *Poly2D* en la nomenclatura de Origin, con un coeficiente de R cuadrado de 0,792, la cual consiste en un polinomio de grado 2 dependiente de dos variables.

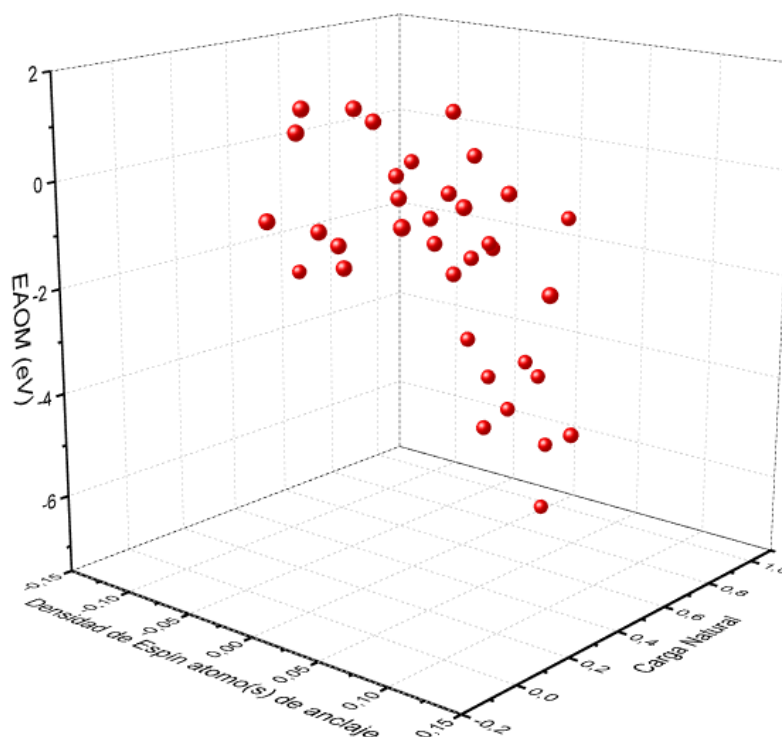


Figura 4.7.EAOM contra carga natural y densidad de espín.

De acuerdo a lo anterior, la inclusión de una segunda variable no consigue aumentar el valor de R cuadrado, de hecho es muy similar si se compara los dos mejores ajustes de cada correlación (Poly2D para dos variables, y Poly5 para una variable). Tampoco mejora los errores estándar de los parámetros del ajuste, a pesar de tener casi el doble de estos que en la correlación.

Tal como se observaba en el ajuste de la EAOM con la carga formal únicamente, en este caso podría también existir una relación entre la capacidad de una molécula para obtener valores altos de EAOM que correspondan a sus propiedades densidad de espín y carga formal.

De acuerdo a lo anterior se determina que no puede obtenerse una expresión matemática relativamente simple que relacione la EAOM con las anteriores propiedades (carga formal, DS, brecha HOMO-LUMO) en el catalizador de la manera como se ha hecho hasta este punto, es decir, utilizando funciones diversas y altamente parametrizadas. Antes de dar paso a otra aproximación que pueda derivar en ecuación medianamente aceptable en predicción de la EAOM y que sea la base para continuas modificaciones en el futuro que la mejoren, es preciso dar un vistazo rápido a que

conceptos subyacen entorno a las propiedades: carga formal, brecha H-L y densidad de espín).

Podría pensarse la correlación entre la energía de adsorción y la carga formal tiene que ver con disminuir la repulsión electrostática entre el oxígeno molecular y un punto en particular en la molécula.

La brecha H-L corta del catalizador se asocia a que la interacción con el adsorbato combina de manera más fácil los propios orbitales HOMO y LUMO del sustrato, permitiendo que estos interactúen en el proceso de adsorción, traduciéndose esto en reactividad e indirectamente en energía de adsorción favorable. Tal parece que esa explicación no puede aplicarse satisfactoriamente para la reacción de adsorción mencionada a lo largo del documento con los datos suministrados por este estudio.

Por último, en cuanto a la densidad de espín (DE) que describe de qué manera los electrones alrededor de la región cercana un átomo en particular pueden tener un carácter alfa (DE positiva) beta (DE negativa) o apareado (DE neutra), se discute que de una manera muy ad hoc en la bibliografía consultada que un valor positivo y grande de la DE contribuye a una mejor adsorción del oxígeno sobre una estructura.

#### 4.2.2. LA ECUACIÓN DE SALEM-KLOPMAN Y SU SIMPLIFICACIÓN PARAMÉTRICA EN LA DESCRIPCIÓN DE LA EAOM

En esta sección fue utilizado un modelo de reactividad clásico perturbativo, que posteriormente fue simplificado cambiando términos por parámetros ajustables en una regresión no lineal con el fin de explicar el comportamiento de la EAOM de una manera más fundamentada sin incurrir en el uso de funciones no justificadas. La ecuación de Salem-Klopman es una expresión que relaciona la energía de interacción de dos especies químicas próximas con ciertos términos propios de estas en su representación abstracta como funciones de onda:

$$\Delta E = \mp \sum_{a,b} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} + \sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon_{Rkl}} + \sum_r^{oc} \sum_s^{des} \mp \sum_s^{oc} \sum_r^{des} \frac{2(\sum_{a,b} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r \mp E_s} \quad (4)$$

primer término

segundo término

tercer término

La anterior expresión posee cierta notación para resaltar la pertenencia del conjunto de términos a una u otra molécula interactuante. Esto se hace utilizando los subíndices **a** (referencia a la primera molécula) y **b** (referencia a la segunda molécula). Por otra parte también se utilizan los subíndices **k** y **l**, los cuales aparecen para hacer especial énfasis

que determinado término además de pertenecer a una molécula en particular también está asociado exclusivamente a un átomo de esta. Como complemento a las etiquetas ya vistas existen también los subíndices  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{s}$ , que únicamente hacen referencia a OM de la primera y la segunda molécula en ese orden. Teniendo en cuenta lo anterior la Ec.4 define los términos individuales de la siguiente manera:

$q_a$  y  $q_b$  son las poblaciones electrónicas de OM de una u otra molécula.  $\beta$  y  $\mathbf{S}$  son las integrales de resonancia y de solapamiento respectivamente construidas dichos OM.  $Q_k$  y  $Q_l$  son las cargas formales en los átomos  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{l}$ .  $R_{kl}$  es la distancia entre los átomos  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{l}$ .  $c_{ra}$  es el coeficiente del orbital atómico en  $\mathbf{a}$  (primera molécula) en el orbital molecular  $\mathbf{r}$ , donde  $\mathbf{r}$  se refiere al orbital molecular en una molécula y  $\mathbf{s}$  en la otra.  $E_r$  es la energía del orbital molecular  $\mathbf{r}$  y  $E_s$  del orbital molecular  $\mathbf{s}$ . Los superíndices **oc** y **des**, se corresponden con la denominación OM ocupado y OM desocupado respectivamente.

En el tratamiento anterior se asume que las simetrías de las especies reaccionantes son los suficientemente correspondidas como para propiciar el acercamiento exitoso de estas, además de que no considera distorsiones de los eigenvalores de los OM que puedan ocurrir al tiempo que los reactivos se aproximan.

Como un antecedente en la literatura, este modelo ha sido utilizado con cierto éxito para caracterizar la reactividad de sistemas como los complejos  $\text{Cu}_n\text{-O}_2$  hacia los sustratos alquilbencenos y fosfinas en estudios computacionales que involucran cálculos de estructura electrónica DFT-B3LYP.<sup>25</sup>

A partir de la expresión consignada en la ecuación mostrada anteriormente, la cual es ciertamente extensa y complicada, se establecerá otra de un carácter bastante más simple con el fin de racionalizar el proceso de la adsorción del oxígeno sobre el catalizador de la manera más sencilla posible. Ya que se ha tomado la EAOM como favorable si es de signo negativo se utilizará esa convención cuando se haga uso de la Ec. (4).

Puede demostrarse que en general el primer término resulta pequeño comparado con los otros dos y por tanto puede despreciarse.<sup>26</sup> Este término está asociado con connotaciones estéricas tanto de repulsión como de atracción en las denominadas fuerzas de dispersión.

El segundo término representa la interacción electrostática de cada átomo de una molécula con cada átomo de la otra, y se simplificará de la siguiente forma:

Se reducirá todos los átomos que interactúan coulombianamente a solo tres, los dos oxígenos y el átomo de anclaje (A.A.) en el catalizador. Si bien la carga formal de cada oxígeno es cero a una distancia de infinita separación a medida que se acerca crece ostensiblemente, tomando esto en cuenta, se le asignará un valor múltiplo de la carga del átomo de anclaje a la carga de cada oxígeno. La distancia de separación a la que cada oxígeno se ancla a la molécula en términos generales es la misma al final de los procesos de optimización, de manera que se aproximará la distancia de cada oxígeno al A.A. como igual a la del otro. De tal forma el segundo término de la ecuación (4) se convierte en:

$$\begin{aligned}
 \sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\varepsilon R_{kl}} &= \sum_{k=O1}^{O2} \sum_{l=A.A.} \frac{Q_k Q_l}{\varepsilon R_{kl}} = \sum_{k=O1}^{O2} \frac{Q_k Q_{A.A.}}{\varepsilon R_{k A.A.}} \\
 \text{segundo término} &= \sum_{k=O1}^{O2} \frac{Q_k Q_{A.A.}}{\varepsilon R_{l A.A.}} = \frac{Q_{O1} Q_{A.A.}}{\varepsilon R_{O1 A.A.}} + \frac{Q_{O2} Q_{A.A.}}{\varepsilon R_{O2 A.A.}} \\
 &= \frac{Q_{A.A.}^2 (A_1 + A_2)}{\varepsilon R_{O1 A.A.}} \quad (5)
 \end{aligned}$$

La expresión  $\frac{(A_1 + A_2)}{\varepsilon R_{O1 A.A.}}$  que incluye la constante  $\varepsilon$  (constante dieléctrica local), se tomará como un parámetro ajustable llamado B y la carga formal del átomo de anclaje  $Q_{A.A.}$  será la carga natural de este.

El tercer término de la ecuación (4) e ocupa de las interacciones entre orbitales moleculares desocupados y llenos de diferentes moléculas. No considera las interacciones entre dos OM llenos o semillenos.

Tratar todos los términos de forma completa se podría constituir en un enfoque demasiado ambicioso, por tanto y de forma análoga al segundo término, se consideró en principio solo dos tipos de interacciones entre orbitales tanto llenos como desocupados del catalizador y del oxígeno que se encuentren en la frontera entre niveles ocupados y vacíos:

-Interacción entre los orbitales del oxígeno más altos ocupados y orbitales del catalizador más bajos desocupados (HOMO del oxígeno degenerando spin alfa y LUMO/LUMO+1 spin alfa del catalizador).



-Interacción entre los orbitales del catalizador más altos ocupados y orbitales del más bajos desocupados (LUMO del oxígeno degenerado spin beta y HOMO/HOMO-1 spin beta del catalizador).

Donde se ha tenido en cuenta además de los orbitales de frontera HOMO y LUMO de cada especie reaccionante, los OM HOMO-1 y LUMO+1 del catalizador debido a la proximidad de las energías de los eigenvalores respecto a los OM HOMO y LUMO del catalizador comparativamente.

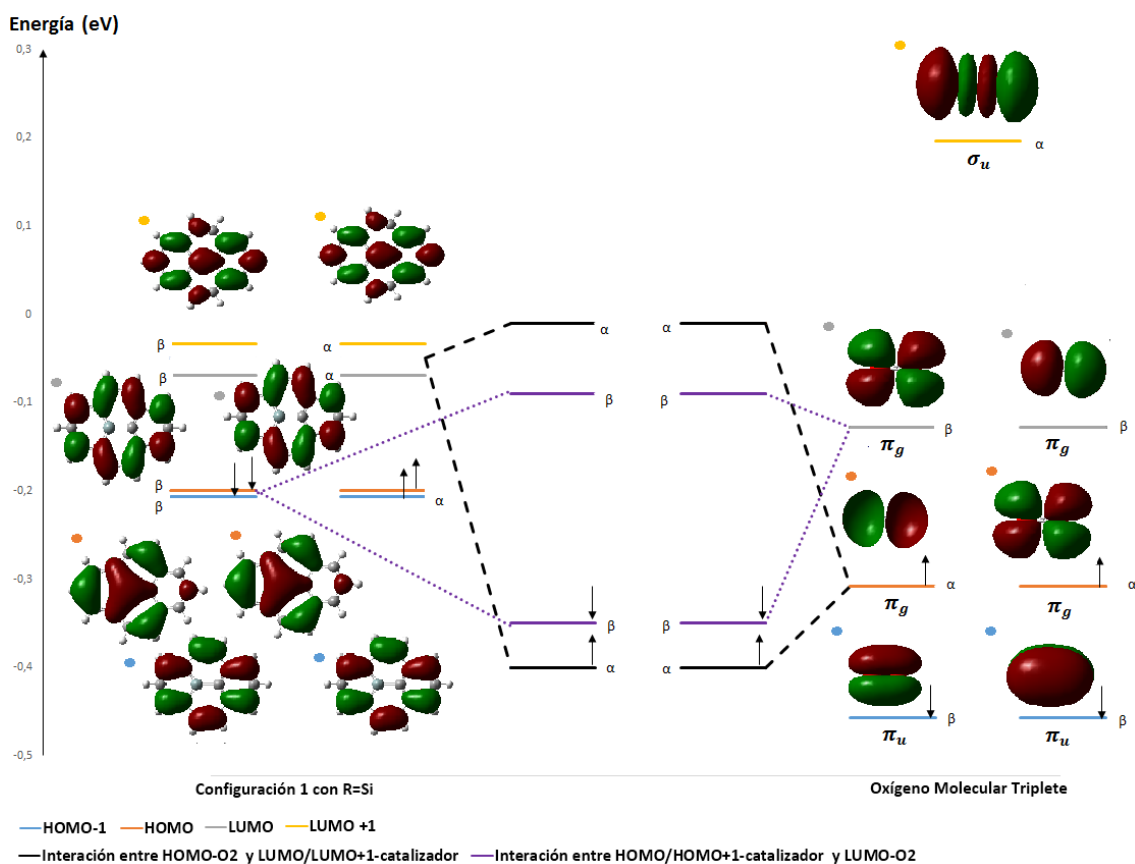


Figura 4.8. Esquema de interacciones entre OM. . Los niveles ilustrados en negro corresponden a los hipotéticos OM enlazante y OM antienlazante que se presumen se generan al interactuar el LUMO y/o el LUMO+1 del catalizador con el HOMO degenerando del oxígeno, en ese caso en particular el oxígeno oficia como donador y el catalizador como aceptor. Por otro lado los niveles ilustrados en morado corresponden a los hipotéticos OM enlazante y OM antienlazante que se presumen se generan al interactuar el LUMO del oxígeno con el HOMO y/o el HOMO-1 del catalizador, contrario a la interacción comentada previamente, el oxígeno oficia como aceptor y el catalizador como donador. Los esquemas referentes a la interacción entre oxígeno y otras moléculas catalizadoras son de similar orden.

Como puede apreciarse en la figura 4.8 solo se acoplan OM cuyo spin (valor esperado del operador  $S^2$ ) sea el mismo. Se espera que dos spin-orbitales de un valor spin determinado generen a su vez dos spin-orbitales de igual  $\langle S^2 \rangle$ .

Según se observa en el esquema de interacciones entre OM, los niveles generados por la interacción HOMO del  $O_2$  y LUMO y LUMO+1 del catalizador poseen un eigenvalor de energía inferior al que podría obtenerse en el caso de la interacción entre el LUMO del  $O_2$  y los HOMO y HOMO-1 del catalizador. Dicha evaluación lleva a pensar los OM formados en color negro poseen un carácter más estabilizante que los de color morado, y por tanto poseen más preponderancia a la hora de analizar la reactividad en las especies oxígeno y molécula grafenoide dopada.

En cuanto a favorecer al sustrato como donador de electrones por encima el catalizador, también puede decirse que a pesar de en una instancia posterior a la adsorción, el oxígeno experimentará una reducción, cuando se realiza el contacto entre  $O_2$  y el sitio de anclaje en el catalizador, es posible ver tal suceso como una unión entre una base de Lewis (oxígeno) y un ácido de Lewis (sitio de anclaje en el catalizador).

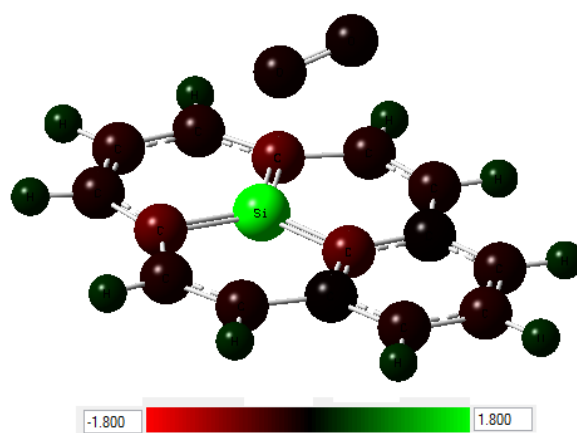


Figura 4.9. Oxígeno molecular ubicado sobre el sitio de anclaje previo a la optimización de geometría. La molécula grafenoide corresponde a la configuración 1 con  $R=Si$ . Los átomos representados como esferas se encuentran coloreados de acuerdo a su carga formal, en este caso la carga natural de enlace. El color verde claro sobre el átomo de silicio evidencia que este es un ácido de Lewis o un aceptor de electrones.

Con base en lo anterior y en aras de proponer una expresión que goce de simplicidad se colapsó el tercer término de (4) a únicamente una representación que solo incluya la interacción entre el LUMO del catalizador y HOMO del  $O_2$ . No se usó el LUMO+1 del

catalizador porque podría contener una simetría no compatible con cualquiera de los OM HOMO del oxígeno además de que se encuentra ligeramente por encima del LUMO.

$$\sum_r^{oc} \sum_s^{des} \mp \sum_s^{oc} \sum_r^{des} \frac{2(\sum_a b c_{ra} c_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r \mp E_s} \sim \frac{2(\sum_a b c_{HOMO 3O_2}^a c_{LUMO Cat}^b \beta_{ab})^2}{E_{HOMO 3O_2} - E_{LUMO Cat}} \quad (6)$$

Volviendo al tercer término de la ecuación de Salem-Klopman. La expresión  $2(\sum_a b c_{(HOMO 3O_2)}^a c_{(LUMO Cat)}^b \beta_{ab})^2$  por conveniencia se convertirá en el parámetro C del ajuste.

Finalmente la ecuación (4) se expresa de esta forma:

$$\Delta EAOM = - \left( B Q_{A.A.}^2 + \frac{C}{|E_{HOMO 3O_2} - E_{LUMO Cat}|} \right) \quad (7)$$

Donde  $Q_{A.A.}$  es la carga natural del átomo de anclaje en el catalizador y  $E_{HOMO 3O_2}$ ,  $E_{LUMO Cat}$  son el HOMO del catalizador y LUMO del oxígeno respectivamente. El ajuste de la ecuación (6) a los datos de EAOM se muestran a continuación.

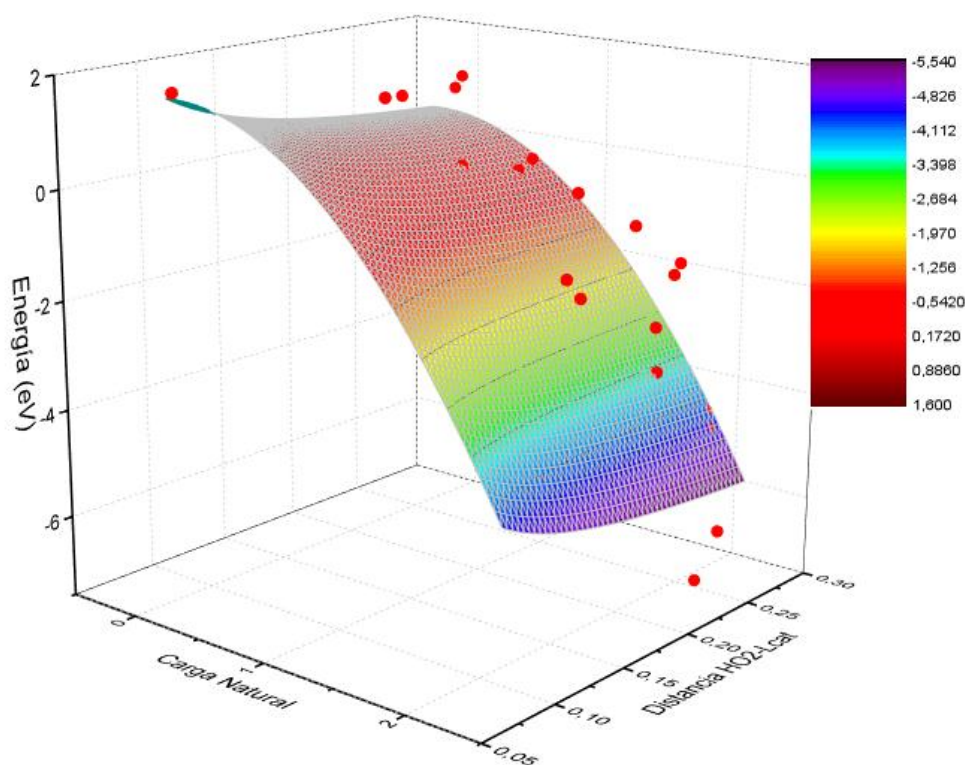


Figura 4.10. EAOM en función de la carga natural y la diferencia entre el HOMO del catalizador y el LUMO del oxígeno (puntos rojos). La malla de coloreada corresponde al ajuste basado en la ecuación 6.

Las mejoras obtenidas al usar esta aproximación en lo que respecta a la descripción de la EAOM son sensibles comparándolas con los mejores ajustes aplicados a las figuras 4.5 b y 4.7.

Tabla 4.4. Comparativa de las regresiones más sobresalientes encontradas para modelar EAOM de una manera simplificada. El color amarillo resalta el avance en los errores estándar

EAOM vs Carga Natural y DS $R^2=0,79216$			EAOM vs Carga Natural $R^2=0,79789$		
Parámetro	Valor	Error	Parámetro	Valor	Error
Intercepto	1,10373	0,59484	Intercepto	0,59821	0,52817
A1	-2,5887	25,04921	B1	8,14725	5,30229
A2	-43,41709	441,81331	B2	-42,55706	17,82395
A3	-4646,53255	11912,03318	B3	61,86762	22,43536
A4	5956,55734	24102,18642	B4	-34,13408	11,7541
A5	317557,0498	714917,0182	B5	6,24687	2,15366
B1	9,44314	5,49822	EAOM vs Carga Natural y Diferencia H-O2 L-Cat $R^2=0,82906$		
B2	-53,98072	19,18581			
B3	80,21679	24,8336	Parámetro	Valor	Error
B4	-44,48384	13,17019	B	1,14056	0,10629
B5	8,16479	2,41938	C	-0,13324	0,05875

Si es cierto que aún no se logra un coeficiente de R cuadrado muy cercano a 1, este se ve mejorado con respecto a anteriores aproximaciones y por primera vez un ajuste contiene errores estándar pertenecientes a los parámetros que al menos son bastante menores comparados al valor de estos.

El modelo parametrizado ilustrado en la ecuación (6) puede mejorarse conforme se utilice tanto más datos de adsorción de oxígeno, como más partes de cada uno de los tres términos principales en la expresión original. Incluso es posible pensar ir más allá de los límites de la ecuación Salem-Klopman tomando en consideración la distorsión de los OM del oxígeno y de la molécula que lo adsorbe a medida que se aproximan entre sí. Otra posible idea de aumentar la rigurosidad sería permitiendo interacciones previamente no permitidas entre orbitales llenos. Las anteriores sugerencias se encuentran por fuera del alcance de este trabajo, pero representan inquietudes interesantes para ser evaluadas en un futuro cercano.

De los aspectos más positivos que puede observarse con respecto al modelo simplificado consignado en (6), es que con un grado de acierto por lo menos cualitativo, se pudo mostrar que la carga formal del sitio de anclaje y las interacciones entre un OM lleno del oxígeno (HOMO) con uno vacío (LUMO) del catalizador pesan de manera significativa en el valor final de la EAOM. Podría no ser desacertado utilizar modelos de índole similar en incluso otro tipo de reacciones de adsorción que involucren otro sustrato y otra molécula adsorbente.

En lo que concierne a las magnitudes numéricas muy negativas de la variable de respuesta EAOM, cabe aclarar tal como se ha mencionado de manera previa que dicho valor no se traduce de manera inmediata en mejor actividad catalítica. Además de las condiciones expuestas en el apartado 4.1.2 (selección de moléculas) que tienen que ver con la superioridad del valor de la EAOM con respecto a su homólogo el valor de la EAA, es bastante probable que cifras tan dicientes como una energía de adsorción de oxígeno de alrededor de 5.0 eV en el vacío den como resultado la disociación del catalizador o la unión no reversible de este con el sustrato. Por fortuna el paso (4) de la metodología en los ensayos de adsorción de oxígeno permitió descartar de forma segura los candidatos implicados en EAOM demasiado negativos. Al respecto puede mencionarse, que en caso de no poder desechar ciertos candidatos con energías de adsorción muy altas, podría haberse planteado simulaciones donde se escaneara la energía total como función de retirar del sistema total el fragmento compuesto exclusivamente por el átomo de anclaje unido ambos oxígenos, y proponer una barrera energética mínima que el *Scan* (barrido computacional que va de una geometría del

sistema a otra con respecto a coordenadas específicas) debería atravesar para ser considerado como destrucción irreversible del catalizador, o en ultimas podría haberse fijado un valor de 3 veces la EAOM de la referencia de platino en el vacío como energía máxima permitida.

#### **4.2.1. SOBRE LOS RESULTADOS RELACIONADOS CON LA EAOM EN CÚMULOS PIRENO Y PIRENO+1**

La ecuación (7) tenía como fin ofrecer una respuesta rápida a la pregunta sobre factores que inciden de forma sustancial en la magnitud EAOM. No obstante debido al carácter altamente especializado de esta, su aplicación en el entendimiento de las energías de adsorción para tamaños superiores a pireno es precaria especialmente si se tiene en cuenta que el primer término que incluye la sumatoria del producto de las integrales solapamiento con las de resonancia no puede asegurarse despreciable en moléculas grandes; a medida que se aumenta el número de átomos en una molécula la cantidad de contribuciones despreciadas en la aproximación es mayor.

Por otro lado aún si hipotéticamente se hubiera utilizado la expresión (4) de manera completa para intentar explicar las tendencias observadas en la figura 4.3, se entraría en un terreno peligroso debido, a que el fenómeno que acontece tiene claramente un carácter no trivial y no lineal, requiriendo un estudio por separado de la estructura electrónica de los cúmulos.

En cuanto a los ensayos de incremento de la carga eléctrica en un candidato que mostró un valor de EAOM no óptimo (configuración 1 con R=Si sobre una plantilla de pireno+1), tal vez la ecuación (4) si pueda ayudar a esclarecer el fenómeno.

El argumento que puede utilizarse para explicar el aumento de la energía de adsorción a medida que se incrementan los electrones depositados en él es que al ubicar electrones de más en un sistema neutro este tendrá como consecuencia una subida en el del número de OM ocupados y desocupados y por ende crecerán las interacciones entre orbitales (crecimiento del tercer término), así como también el número de integrales de solapamiento y de resonancia que no tendrán un valor pequeño (crecimiento del primer término). Lo anterior compensaría la perdida en estabilización en el segundo término, con la reducción en la carga formal de los átomos del catalizador.

En otras palabras se plantea a la luz de la teoría de reactividad de Salem-Klopman que el incremento en el valor de la EAOM en una estructura no favorecida a través del aumento de carga eléctrica podría deberse al crecimiento de los factores estéricos y de interacción orbital muy por encima de la disminución del factor coulombiano.

## 5. CONCLUSIONES

El presente trabajo evaluó computacionalmente bajo los criterios de factibilidad de adsorción del sustrato frente a una referencia y no factibilidad de adsorción del solvente frente a la adsorción del sustrato, candidatos cuyas estructuras se adaptan a la descripción de moléculas grafenoides de 26 a 102 átomos con dopajes de Al, B, N, y Si, encontrándose que las configuraciones denominadas configuración 1 con R=Si, configuración 4 con R=B, configuración 8 para la plantilla de pireno, configuración 8 para la plantilla de pireno+1 y configuración 4 con R=B, configuración 8 para la plantilla de pireno +2 fueron favorecidas y postuladas como candidatas posibles para la RRO en celdas de combustible.

Se mostró que inclusive una pequeña esfera de solvatación de 6 moléculas de agua contribuye enormemente a incrementar el valor de la EAOM en los catalizadores propuestos.

Fueron observados comportamientos no lineales en la EAOM para diferente tamaño de cúmulo o plantilla con la misma configuración (patrón de dopaje). No fue posible determinar el número de átomos al cual la energía de adsorción deja de variar abruptamente es necesario más estudios al respecto.

Se estudió el efecto de aumentar la carga eléctrica negativa en una estructura con baja actividad con respecto a los criterios planteados, obteniéndose por su parte un incremento en el valor de la EAOM con una tendencia polinómica.

Se pusieron a prueba las explicaciones comúnmente dadas a la EAOM en la literatura con relación a las variables estructurales de los cúmulos grafenoides que ofician como catalizadores, encontrándose cualitativamente no satisfactorias.

Basándose en la ecuación de Salem-Klopman se planteó una ecuación simplificada que da cuenta de la EAOM con respecto a las variables carga formal como carga natural de enlace y alineamiento entre el eigenvalor del orbital molecular LUMO del catalizador y el eigenvalor del orbital molecular HOMO del  $^3\text{O}_2$ . Dicha expresión a pesar de contar con solo dos parámetros representó el valor de la EAOM de forma más que aceptable comparado con correlaciones funcionales muy variadas y de superior número de parámetros.



## 6. PERSPECTIVAS

Un aspecto no tenido en cuenta en el presente trabajo es el acoplamiento en de la estructuras grafenoides con el electrodo (grafito o tejido de carbono) y el proceso de conducción eléctrica entre ambos. Para la adherencia puede plantearse una energía de interacción similar a los conceptos de EAOM, EAA y  $E_{int}$  tratados en este documento, estableciendo un límite donde esa cantidad es admisible. En lo que respecta a la transmisión electrónica entre la superficie catalizador la teoría TD-DFT (Teoría del Funcional de densidad dependiente del tiempo) es ideal para entender esa clase de fenómenos.

Por otro lado las etapas subsecuentes a la adsorción del oxígeno en la reacción de RRO no fueron estudiadas y complementaría el trabajo en gran medida utilizarlas en la selección de catalizadores de una forma similar como se ha hecho acá.

El modelo de reactividad para la EAOM es aún demasiado rústico. Pudiéndose sofisticar incluso por encima de lo postulado en la ecuación (4) y aplicarse para otras interacciones como por ejemplo en el cálculo de la EAA e incluso para etapas del mecanismo de la RRO optimizando la antes mencionada selección de catalizadores a partir de candidatos propuestos.

Otros aspectos de las celdas de combustible son candidatos a simularse por métodos ab initio o de MD como la transmisión de iones por la membrana, o la oxidación del combustible con el fin de postular candidatos para el electrolito y catalizador anódico.

Finalmente las simulaciones computacionales a priori con metodologías de selección análogas a lo planteado en este proyecto, se pueden ser utilizadas en otros campos de la catálisis diferente a la electrocatálisis, como la catálisis heterogénea y homogénea para manera de evaluar previamente posibles estructuras catalíticas antes de sintetizarlas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Andújar, J.; Segura, F. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13*, 2309–2322.
- (2) Bagotsky, V. *Fuel cells : Problems and Solutions*; Second Edition.; John Wiley & Sons: New Jersey, 2012; p. 35-50.
- (3) Da Paz Fiuza, R.; Aurélio Da Silva, M.; Boaventura, J. S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 11216–11228.
- (4) Marques, E. P.; Wang, H.; Zhang, J. *Electrochimica Acta*, **2008**, *53*, 4937–4951.
- (5) Zheng, Y.; Jiao, Y.; Ge, L.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 3110–3116.
- (6) Keith, J. In *Modern Aspects of Electrochemistry*; White, R. E., Ed.; Springer: Ulm, 2012; pp. 89–110.
- (7) Anderson, A.; Albu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 11855–11863.
- (8) Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jónsson, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886–17892.
- (9) Sidik, R. A.; Anderson, A. B. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *528*, 69–76.
- (10) Zhang, L.; Xia, Z. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11170–11176.
- (11) Yu, L.; Pan, X.; Cao, X.; Hu, P.; Bao, X. *J. Catal.* **2011**, *282*, 183–190.
- (12) Aihara, J. *J. Phys. Chem.* **1999**, 7487–7495.
- (13) Klopman, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 223.
- (14) Salem, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 543-553.
- (15) Fukui, K. In *The Concept of Frontier Orbital Interactions*; Kyoto, 1981; pp. 3–16.
- (16) Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 781–853.
- (17) Rienstra-kiracofe, J. C.; Tschumper, G. S.; Iii, H. F. S.; Nandi, S.; Ellison, G. B. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 231-282.
- (18) Perdew, J. P.; Levy, M. *Phys. Rev. B.* **1997**, *56*, 21–28.
- (19) Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz, J. L. *Phys. Rev. B.* **1982**, *49*, 1691–1694.
- (20) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; 1996; p. 123-127.
- (21) Feng, Y.; Li, F.; Hu, Z.; Luo, X.; Zhang, L.; Zhou, X.-F.; Wang, H.-T.; Xu, J.-J.; Wang, E. *G. Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 155454.
- (22) Tucker, C.S., *Pond Aquaculture Water Quality Management*, 1998.p.77.
- (23) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- (24) Weinhold, F.; Landis ,C. R., *Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals*, 2012.p.39-44.
- (25) Chen, P.; Solomon, E. I. *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *88*, 368–374.
- (26) Fleming, I., *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, 2009.p.106.